13548/B

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. J. BERZELIUS.

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

F. WOEHLER.

Vierte verbesserte Original-Auflage.

Mit königl. sächsischem Privilegium.

Dritter Band.

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1836.

WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Inhalt des dritten Bandes.

II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden, oder elektronegative Metalle.

		Seite
1.	Selen.	
	Vorkommen und Darstellung.	3
	Atomgewicht.	10
	Oxydationsstufen.	10
	Selenoxyd.	11
	Selenige Säure.	11
	Selensäure.	16
	Selenwasserstoffsäure.	18
	Schwefelselen.	21
	Phosphorselen.	22
	Chlorselen.	23
	Bromselen. — Selenkohlenstoff.	24
	Selenmetalle.	24
2.	Tellur.	
	Vorkommen und Darstellung.	31
	Atomgewicht.	40
	Oxydationsstufen.	40
	Tellurige Säure.	40
	Tellursäure.	44
	Tellurwasserstoffsäure.	48
	Verbindungen des Tellurs mit Schwefel.	49
	Tellurmetalle.	50
3.	Arsenik.	
	Vorkommen und Darstellung.	52
	Atomgewicht.	53
	Oxydationsstufen.	53
	Arseniksuboxyd.	53
	Arsenige Säure.	54
	Arseniksäure.	57
	Arsenikwasserstoff.	59
	Verbindungen des Arseniks mit Schwefel.	63
	Nomenclatur der elektronegativen Schwefelverbindungen.	66
	Phosphorarsenik.	67
	Chlorarsenik.	67
	Bromarsenik.	68
	Jodarsenik.	69
	Fluorarsenik.	69
	Selenarsenik.	69
	Arsenikmetalle.	70
	Arsenik-Vergiftung.	72
4.	Chrom.	
	Vorkommen und Darstellung.	80
	Atomgewicht.	81
	Oxydationsstufen.	81
	Chromoxyd.	81
	Ueberchromoxyd.	84
	Chromsäure.	85
	Schwefelchrom.	89

		Seite
	Phosphorchrom.	91
	Verbindungen mit Salzbildern.	91
5.	**Vanadin.**	
	Vorkommen und Darstellung.	93
	Atomgewicht.	97
	Oxydationsstufen.	97
	Suboxyd.	97
	Vanadinoxyd.	98
	Vanadinsäure.	99
	Intermediäre Oxyde.	101
	Verbindungen des Vanadins mit Schwefel.	103
	Phosphorvanadin.	105
	Verbindungen des Vanadins mit Metallen.	105
6.	**Molybdän.**	
	Vorkommen und Darstellung.	106
	Atomgewicht.	107
	Oxydationsstufen.	108
	Molybdänoxydul.	108
	Molybdänoxyd.	110
	Molybdänsäure.	113
	Blaues Molybdänoxyd.	115
	Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel.	118
7.	**Wolfram.**	
	Vorkommen und Darstellung.	120
	Atomgewicht.	121
	Oxydationsstufen.	121
	Wolframoxyd.	121
	Wolframsäure.	123
	Verbindungen des Wolframs mit Schwefel.	125
	— — — — Chlor.	127
	Fluorwolfram.	128
8.	**Antimon.**	
	Vorkommen und Darstellung.	129
	Atomgewicht.	132
	Oxydationsstufen.	132
	Antimonoxyd.	133
	Antimonige Säure.	135
	Antimonsäure.	136
	Verbindungen des Antimons mit Schwefel.	138
	Phosphor- und Wasserstoff-Antimon.	149
	Antimonmetalle.	150
9.	**Tantal.**	
	Vorkommen und Darstellung.	152
	Atomgewicht.	155
	Oxydationsstufen.	155
	Tantaloxyd.	155
	Tantalsäure.	156
	Schwefeltantal.	158
	Chlortantal.	160
	Fluortantal.	161
	Tantallegirungen.	161
10.	**Titan.**	
	Vorkommen und Darstellung.	162
	Atomgewicht.	164
	Oxydationsstufen.	164
	Titanoxyd.	164

Seite
Titansäure. 165
Schwefeltitan. 171
Phosphortitan. 171

III. Abtheilung.

Metalle, die in salzartigen Verbindungen vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil ausmachen.

1. Gold.
Vorkommen und Gewinnung. 172
Atomgewicht. 175
Oxydationsstufen. 175
Goldoxydul. 176
Goldoxyd. 176
Knallgold. 179
Goldpurpur. 182
Verbindungen mit Schwefel. 188
Phosphorgold. 189
Goldlegirungen. 190
Probirung des verarbeiteten Goldes. 194
Reinigung. 196
2. Osmium.
Vorkommen und Darstellung. 198
Atomgewicht. 202
Oxydationsstufen. 202
Osmiumoxydul. 202
Osmiumsesquioxydul. 203
Osmiumoxyd. 204
Osmiumsäure. 204
Blaues Osmiumoxyd. 207
Schwefelosmium. 208
Phosphorosmium. 209
Legirungen. 210
Iridium und Osmium. 210
3. Iridium.
Vorkommen und Darstellung. 211
Atomgewicht. 216
Oxydationsstufen. 216
Iridiumoxydul. 216
Iridiumsesquioxydul. 217
Iridiumoxyd. 218
Iridiumsesquioxyd. 219
Blaues Iridiumoxyd. 220
Schwefeliridium. 221
Phosphoriridium. 223
Kohleniridium. 223
Legirungen. 223
4. Platin.
Vorkommen und Darstellung. 225
Atomgewicht. 234
Oxydationsstufen. 234
Platinoxydul. 234
Platinoxyd. 234
Wasserstoffplatin. 237
Schwefelplatin. 237
Phosphorplatin. 239
Bor- und Kiesel-Platin. 239

Seite

Legirungen. 240
Platingefässe. 243

5. Palladium.
Vorkommen und Darstellung. 244
Atomgewicht. 247
Oxydationsstufen. 247
Palladiumoxydul. 247
Palladiumoxyd. 248
Schwefelpalladium. 249
Phosphor- und Kohlen-Palladium. 249
Legirungen. 250

6. Rhodium.
Vorkommen und Darstellung. 250
Atomgewicht. 252
Oxydationsstufen. 252
Rhodiumoxyd. 253
Rhodiumoxyd-Oxydul. 254
Schwefelrhodium. 255
Legirungen. 256

7. Silber.
Vorkommen und Gewinnung. 256
Atomgewicht. 262
Oxydationsstufen. 262
Silberoxyd. 263
Knallsilber. 263
Silbersuperoxyd. 266
Schwefelsilber. 266
Phosphorsilber. 267
Legirungen. 268
Silberprobirung. 270
Silberscheidung. 277

8. Quecksilber.
Vorkommen und Gewinnung. 278
Atomgewicht. 281
Oxydationsstufen. 281
Quecksilberoxydul. 281
Quecksilberoxyd. 283
Schwefelquecksilber. 286
Phosphorquecksilber. 291
Amalgame. 291

9. Kupfer.
Vorkommen und Gewinnung. 295
Atomgewicht. 299
Oxydationsstufen. 302
Kupferoxydul. 302
Kupferoxyd. 304
Kupfersuperoxyd. 307
Verbindungen mit Schwefel. 308
Phosphorkupfer. 309
Legirungen. 311

10. Uran.
Vorkommen und Darstellung. 313
Atomgewicht. 315
Oxydationsstufen. 315
Uranoxydul. 315
Uranoxyd. 317

Seite

Schwefeluran. 320
Legirungen. 322

11. Wismuth.
Vorkommen und Gewinnung. 322
Atomgewicht. 324
Oxydationsstufen. 324
Suboxyd. 324
Wismuthoxyd. 325
Wismuthsuperoxyd. 326
Schwefelwismuth. 327
Phosphorwismuth. 327
Legirungen. 328

12. Zinn.
Vorkommen und Gewinnung. 330
Atomgewicht. 332
Oxydationsstufen. 332
Zinnoxydul. 334
Zinnsesquioxydul. 335
Zinnoxyd. 336
[a] und [b] Modification. 337
Verbindungen mit Schwefel. 343
Phosphorzinn. 345
Legirungen. 346

13. Blei.
Vorkommen und Gewinnung. 351
Atomgewicht. 353
Oxydationsstufen. 353
Suboxyd. 353
Bleioxyd. 353
Mennige. 356
Bleisuperoxyd. 357
Verbindungen mit Schwefel. 359
Phosphor- und Kohlen-Blei. 361
Legirungen. 361

14. Cadmium.
Vorkommen und Darstellung. 367
Atomgewicht. 370
Cadmiumoxyd. 370
Schwefelcadmium. 371
Phosphorcadmium. 372
Legirungen. 372

15. Zink.
Vorkommen und Gewinnung. 373
Atomgewicht. 376
Oxydationsstufen. 376
Suboxyd. 376
Zinkoxyd. 377
Zinksuperoxyd. 380
Schwefelzink. 380
Phosphorzink. 382
Legirungen. 383

16. Nickel.
Vorkommen und Darstellung. 387
Atomgewicht. 395
Oxydationsstufen. 395
Nickeloxyd. 395

Seite

Nickelsuperoxyd. 397
Schwefelnickel. 397
Phosphornickel. 399
Legirungen. 399

17. Kobalt.
Vorkommen und Darstellung. 401
Atomgewicht. 405
Oxydationsstufen. 405
Kobaltoxyd. 405
Kobaltsuperoxyd. 408
Kobaltsäure. 409
Verbindungen mit Schwefel. 410
Phosphorkobalt. 412
Legirungen. 412

18. Eisen.
Vorkommen und Gewinnung. 414
Atomgewicht. 429
Oxydationsstufen. 429
Eisenoxydul. 429
Eisenoxyd. 430
Eisenoxyd-Oxydul. 434
Verbindungen mit Schwefel. 437
Phosphoreisen. 448
Kohlenstoffeisen. 450
Roheisen. 452
Stahl. 458
Boreisen. 463
Kieseleisen. 463
Legirungen. 464

19. Mangan.
Vorkommen und Darstellung. 473
Atomgewicht. 475
Oxydationsstufen. 475
Manganoxydul. 476
Manganoxyd. 477
Mangansuperoxyd. 480
Mangansäuren. 483
Mangansäure. 484
Uebermangansäure. 485
Schwefelmangan. 488
Phosphor-, Kohlen-, Kiesel-Mangan. 489
Legirungen. 489

20. Cerium.
Vorkommen und Darstellung. 490
Atomgewicht. 492
Oxydationsstufen. 492
Ceroxydul. 492
Ceroxyd. 493
Schwefelcerium. 494
Kohlencerium. 495
Legirungen. 495

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Dritter Band.

II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden, oder elektronegative Metalle.

1. Selen. (*Selenium.*)

Dieser Körper wurde, im Jahr 1817, auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft mit Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure zu Gripsholm bediente. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher bei einer Prüfung vor dem Löthrohre wie fauler Rettig roch und ein Bleikorn zurückliess. Dieser Geruch war von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Gahn bemerkte dabei, dass er bei den Röstgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, öfters einen Geruch nach Tellur bemerkt hätte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich bloss in der Absicht anstellte, um das Tellur abzuscheiden, wobei aber kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liess dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine grössere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung; ich fand, dass die Masse einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnlich ist. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selen, vom griechischen Worte

Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Das Selen scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. In Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr betriebenen Kupfergrube bei Skrickerum in Smaland, vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobwürfligen Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; auch scheint es in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und neuerlich ist es von Zinken auf dem Harz entdeckt worden, wo es in reichlichster Menge in Verbindung mit Blei, Kupfer und Quecksilber vorkommt; Stromeyer fand dasselbe in Verbindung mit Schwefel in vulcanischen Produkten von den Liparischen Inseln; ausserdem ist es in manchen Arten Schwefelsäure enthalten.

Was die Gewinnung dieses Metalles betrifft, so will ich die Methode angeben, deren ich mich bediente, um es aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm abzuscheiden, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzte, wenn Fahluner Schwefel angewandt wurde. Dieser Schlamm enthält eine gewisse Menge Selen, mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei, vermischt. Der Prozess, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden lang mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, muss mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selen herrührende rothe Farbe verloren, und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmuzig-grünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selen, in Begleitung von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber, niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als

schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmuzig gelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den ungelösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, als bis er eine rein citrongelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das Meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzinn, Chlorquecksilber, ein wenig Arseniksäure und sehr viel seleniger Säure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt, wodurch das Zinnoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platintiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte, oder etwas mehr, vorher feingeriebenem Salmiak vermischt, worauf die Masse in eine gläserne Retorte gebracht, und bei einer allmählig vermehrten Hitze erhitzt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selen enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selen als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selen reducirt ist.

Die Theorie dieser Operation ist, dass von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen nur das selenigsaure zu selenigsaurem Ammoniak zersetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, dass der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure oxydirt, und sich Selen unter Entwickelung von Stickgas reducirt, wobei letzteres einen Antheil Selen, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt.

Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selen unaufgelöst zurücklässt, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es gut aus, trocknet es, und

destillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selen; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nun in kleinen Portionen wässrige schweflige Säure zu, welche das Selen reducirt und in schwarzen Flocken niederschlägt.

Eine sehr einfache Methode, das Selen aus dem Schwefelselen abzuscheiden, besteht darin, dass man letzteres in kaustischem Kali auflöst, wobei die etwa in dem Schwefelselen enthaltenen Selenmetalle ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt die Auflösung und lässt sie eine Zeit lang in einem offenen Gefässe digeriren. Kalium und Schwefel oxydiren sich, und das Selen schlägt sich in Gestalt eines schwarzen oder dunkelbraunen Pulvers allmählig nieder. Enthält die Flüssigkeit mehr Schwefel, als sich in Form von unterschwefliger Säure mit dem Kali verbinden kann, so schlägt sich dennoch keiner mit dem Selen nieder; denn so lange von diesem letzteren in der Flüssigkeit zurückbleibt, enthält diese kein Fünffach-Schwefelkalium. Dieses bildet sich erst nach der Fällung des Selens durch den Einfluss der Luft, und erst wenn alles Kalium in Fünffach-Schwefelkalium umgewandelt ist, fängt Schwefel an, sich abzusetzen. Enthält im Gegentheil die Flüssigkeit überschüssiges Kali, so muss man abwarten, bis sich aller Schwefel gesäuert hat; dann erst fängt das Selen an, sich abzusetzen.

Magnus schlägt vor, selenhaltigen Schwefel mit seinem 8fachen Gewicht gepulvertem Braunstein (Mangansuperoxyd) zu vermischen und das Gemenge in einer Retorte zu erhitzen. Dabei bildet sich Schwefelmangan und Schwefligsäuregas, und das Selen sublimirt sich theils als solches, theils oxydirt als selenige Säure. Indessen erhält man es auf diese Weise nicht ganz schwefelfrei. Aus den im Mineralreich vorkommenden Selenmetallen erhält man es auf die Weise, dass man daraus Selensäure bereitet, wie ich bei dieser Säure anführen werde, dass man die Säure mit Kali oder Natron sättigt, das Salz eintrocknet, dasselbe sehr genau mit

einem gleichen Gewicht Salmiak vermischt, (den man auch vor Eintrocknung des Salzes zusetzen kann) und das Gemenge erhitzt, wobei das Selen, wie schon oben erwähnt wurde, vom Ammoniak reducirt wird.

Es ist wahrscheinlich, dass man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Åtwidaberg vorkommen, Selen im Grossen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müsste aber bei einem so grossen Zutritt von Luft geschehen, dass der Schwefel entweder gänzlich, oder zum grössten Theil verbrannt würde.

Das Selen ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es ist also für die Chemiker von grossem Interesse, sich dasselbe leicht verschaffen zu können; zu deren Bedarf wird es gegenwärtig auf der Wilhelmshütte auf dem Harz aus selenhaltigen Silbererzen im Grossen gewonnen, und in Gestalt 3 Zoll langer und federspuldicker Cylinder in den Handel gegeben.

Das metallische Selen hat folgende Eigenschaften:

Wenn es nach vorhergegangener Destillation erkaltet, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, in's Rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, polirtem Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlig, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallglänzend. Lässt man geschmolzenes Selen sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selen die vorhergenannten äusseren Charaktere. Das Selen ist wenig geneigt, krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Wasserstoffselenid-Selenammonium langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, während die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergrösserungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmässig ist, aber auf der unteren Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinkelige,

vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipeden aussehen. Sogar in der Flüssigkeit selbst schiesst Selen auf den Seiten des Glases an, in dem Grade, als sie durch die Einwirkung der Luft zersetzt wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet worden ist.

Die Farbe dieses Körpers ist sehr veränderlich. Ich habe angeführt, dass sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel in's Braune spielend ist, und dass die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schwefliger Säure, ist es zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, bäckt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von seleniger Säure in Wasser mit schwefliger Säure, oder mit schwefligsaurem Ammoniak, in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefässe gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung der schwefligen Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selen zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es bäckt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon gepulvert werden. In dünnen Lagen ist das Selen durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei + 100° halbflüssig und schmilzt bei wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Abkühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, in bedeutendem Grade biegsamen Fäden ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Faden ist, im zurückgeworfenen Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Giesst man Selen auf ein Spiegelglas aus, von dem es sich nach dem Erkalten leicht ablösen lässt, so besitzt, nach der Beobachtung von Marx, die so gebildete polirte Oberfläche ein Vermögen, das Licht zu reflectiren und zu polarisiren, welches das des Schwefels weit übertrifft und dem des Diamants nahe kommt.

Wird Selen bis nahe zum Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es in's Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Chlorgases ist. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfliessen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selen in der offenen Luft, oder in weiten Gefässen, worin das Selengas von der von aussen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehen eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, dass eine Oxydation stattfindet.

Das Selen leitet nicht die Wärme. Man kann es zwischen den Fingern halten und es einige Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne dass man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selen, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, dass es den Conductor berührte, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein Ableiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selen mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funke über die Oberfläche des Selens und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Selens gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, dass der Schlag über die Oberfläche

des Selens ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Selens keine so deutlichen Spuren von Elektricität erregen können, dass dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte. Indessen soll es, nach v. Bonsdorff, durch Reiben in sehr trockner Luft wirklich idioelektrisch werden.

Das Selen ist nicht hart, es wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selen inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

Nach Magnus ist das Selen in concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure mit schön grüner Farbe löslich, und zwar ohne Zersetzung der Säure und ohne Oxydation des Selens. Von Wasser wird es daraus wieder mit rother Farbe niedergeschlagen. Diese Löslichkeit erklärt, warum es bisweilen in der käuflichen Schwefelsäure enthalten ist. Bereitet man mit selenhaltiger Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine etwas gelbliche Säure, welche Selen enthält, das sich nach und nach, aber nicht vollständig, in Gestalt eines rothen Pulvers absetzt. Nach Fischer ist Silber ein sehr empfindliches Reagens auf das in solcher Auflösung enthaltene Selen, indem es von der geringsten Spur Selen auf der Oberfläche geschwärzt wird. Das Selen löst sich auch in Salpetersäure auf; dabei aber oxydirt es sich, wie ich weiter unten näher angeben werde.

Das Atom des Selens wiegt 494,583 und wird durch Se ausgedrückt; in den Fällen, wo es als Basenbilder in eine Verbindung eingeht, wird es mit einem – über dem Radikal bezeichnet, z. B. Selenkalium = $\overline{K}$.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff. Das Selen hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren, aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äusseren Kante der Flamme eine schöne, rein azurblaue Farbe, und das Selen verfliegt mit einem starken Ret-

tiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat. Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Selens. In Sauerstoffgas kann Selen angezündet werden und bildet dann die selenige Säure.

1. *Selenoxyd.* Wenn das Selen in einem mit atmosphärischer Luft angefüllten Kolben erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in dem Kolben befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit etwas Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, auf Lackmuspapier schwach sauer zu reagiren, und vom Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil seleniger Säure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, so erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloss in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselen in Königswasser auflöst, so dass die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zersetzt wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die selenige Säure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selen, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden selenige Säure und Selen zusammengemischt und erhitzt, so erhält man ebenfalls eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, ertheilt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in grösserer Menge, als von Wasser absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben. Es gehört mithin zur Klasse der Suboxyde.

2. *Selenige Säure.* Erhitzt man Selen in einem mit Sauerstoffgas angefüllten Gefässe, so verfliegt es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphäri-

scher Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selen in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen lässt, so entzündet es sich im Augenblick, wo es in's Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weissen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulichgrünen Flamme, wobei selenige Säure gebildet und sublimirt wird. Das Selen verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überschüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergiesst man Selen mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selen mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selen bäckt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit in concentrirtem Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Lässt man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schiessen darin grosse prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind wasserhaltige selenige Säure.

Wird Selen in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Selens erhalten. Auch wenn selenige Säure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selenigsaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von seleniger Säure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit dem Chlor und die selenige Säure bleibt, in Form einer weissen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses stattfindet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie daher beide

auf einmal erhitzt werden, so wird die selenige Säure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an, sich zu verflüchtigen. Das Gas der selenigen Säure ist dunkelgelb, etwas blasser als das Gas des Selens, und kann dem Ansehen nach nicht vom Chlorgase unterschieden werden.

Das Selenigsäuregas condensirt sich auf kälteren Theilen des Apparats in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Grösse bis zu der Länge von einigen Zollen erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an. Sie ist nun wasserfreie selenige Säure.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die selenige Säure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Lässt man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, dass die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Borsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion seleniger Säure so schnell zu wägen, dass sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die selenige Säure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurücklässt. Die gasförmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen, welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheissen Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheisse Auflösung von seleniger Säure in Wasser schiesst beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen von wasserhaltiger seleniger Säure. Während eines allmähligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren aus concentrischen Strahlen.

Die selenige Säure wird ebenfalls leicht und in grosser Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von seleniger Säure in Alkohol, so wird ein wenig Selen reducirt, und das Destillat besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von gewöhnlichem Aether und Salpeter-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, dass sich bei der Sättigung des Destillats mit Chlorcalcium kein Aether abscheiden liess. Es blieb selenige Säure in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von seleniger Säure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch aufgelöst enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender Theil von Selen. Der widrige Geruch des Destillats hat mich verhindert, diess näher zu untersuchen. Es wird ohnediess nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Die selenige Säure wird sowohl auf nassem, als auf trockenem Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von seleniger Säure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Chlor. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selen wird allmählig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die flüssige selenige Säure mit Schwefelsäure vermischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht die Fällung nur sehr langsam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit Arsenik aufgelöst, so wird das Selen äusserst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selen lässt, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Seleneisen zurück. Nach Fischer wird das Selen durch Silber und durch alle Metalle, welche das Silber fällen, niedergeschlagen. Diess geschieht aber nur mit der selenigen Säure, und nicht mit der Selensäure.

Die beste Methode, Selen aus seleniger Säure oder selenigsauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schwefligsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie schweflige

Säure, durch welche das Selen nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist anfangs klar, fängt dann an, gelb zu werden, trübt sich, wird darauf zinnoberroth, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selen wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, muss man die Flüssigkeit kochen, und zwar muss dieses Kochen noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schwefligsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schwefliger Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis dass die Salpetersäure von der schwefligen Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, und das trockene Salz aufgelöst und die Fällung mit schwefliger Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, dass, wenn selenige Säure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak vermischt und erhitzt wird, sich selenigsaures Ammoniak bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selen zurücklässt. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selen, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, dass die in der Retorte befindliche obere Salzschicht unzersetzte selenige Säure enthält, so dass die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schwefligsaurem Gas gefällt wird. Ich habe bei dieser Reduction immer bemerkt, dass sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selen sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selen verbunden, und die während der Reduction sich entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Die selenige Säure besteht aus 1 Atom Selen und 2 At. Sauerstoff, Se, ihr At. wiegt 694,583, und sie enthält in 100 Th. 71,21 Selen und 28,79 Sauerstoff, oder 100 Th. Selen sind mit 40,43 Th. Sauerstoff verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist 14,395.

Die selenige Säure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure, als aus der Auflösung des Chlorbleis. Sie scheidet zufolge ihrer geringeren Flüchtigkeit sowohl Chlorwasserstoffsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie muss dagegen, zufolge ihrer eigenen Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Borsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen.

3. *Selensäure.* Diese Säure ist 1827 von Mitscherlich entdeckt worden. Bei meinen Untersuchungen über das Selen hatte ich nur die vorhergehende Säure gefunden, welcher ich den Namen Selensäure gegeben hatte; es ist daher wichtig, zu bemerken, dass Alles, was bis 1827 Selensäure genannt wurde, ohne Ausnahme selenige Säure ist.

Die Selensäure bildet sich nur auf trocknem Wege, indem man Selen oder ein Selenmetall, z. B. Selenblei, oder auch selenigsaures Kali oder Natron mit Salpeter verbrennt. Das Selen muss hierbei vollkommen frei von Schwefel sein, weil Selensäure und Schwefelsäure, so wie ihre Salze, nicht von einander geschieden werden können. Man vermischt sehr genau 1 Th. Selen mit 3 Th. Salpeter, und lässt das Gemenge nach und nach in kleinen Antheilen in einem erhitzten Tiegel verpuffen. Die zurückbleibende Masse, welche selensaures Kali enthält, wird in Wasser aufgelöst, und die Auflösung so lange mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Auch kann man selenigsaures Kali in selensaures verwandeln, wenn man zur Auflösung des Salzes noch eben so viel kaustisches Kali hinzufügt, als es schon enthält, und in die Auflösung bis zur vollkommnen Sättigung Chlorgas einleitet; man erhält dann ein Gemenge vom Chlorkalium und selensaurem Kali, welches mit einer warmen Auflösung von Chlorblei gefällt wird. Das niedergefallene selensaure Bleioxyd wird gut ausgewaschen, darauf in Wasser vertheilt, und durch das Gemenge

Schwe-

Schwefelwasserstoffgas geleitet. Indem sich Schwefelblei bildet, wird die Selensäure abgeschieden und löst sich im Wasser auf. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffgases gekocht, und die Säure alsdann durch Abdampfen concentrirt. Wenn bei diesem Einkochen die Temperatur der Säure bis auf + 280° gestiegen ist, hat sie den höchsten Grad von Concentration erlangt, den sie ohne Zersetzung erlangen kann. Setzt man das Abdampfen noch weiter fort, so steigt die Temperatur bis auf + 290°, und alsdann verwandelt sich die Säure sehr rasch in selenige Säure und in Sauerstoffgas.

Bei dem obigen höchsten Concentrationsgrad ist das spec. Gewicht der Selensäure 2,60. Es kann bis zu 2,625 gebracht werden, aber alsdann enthält sie viel selenige Säure. Sie besitzt die Consistenz der Schwefelsäure, ist farblos, sauer und ätzend wie diese. Mit Wasser erhitzt sie sich eben so stark wie die Schwefelsäure, und aus der Luft zieht sie allmählig Feuchtigkeit an. Im wasserfreien Zustand ist sie nicht bekannt, bei 2,6 spec. Gewicht enthält sie ungefähr 16 Procent Wasser; die wasserhaltige Säure dürfte nur 12,4 Procent enthalten. Zink und Eisen werden von dieser Säure unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Mit Hülfe der Wärme löst sie Kupfer und selbst Gold auf, indem sie dabei partiell zu seleniger Säure reducirt wird; Platin aber löst sie nicht auf. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, zersetzt sie sich, es werden Chlor und selenige Säure frei, und es bildet sich eine Art Königswasser, welches sowohl Gold als Platin auflöst. Dagegen wird sie weder von schwefliger Säure, noch von Schwefelwasserstoff zersetzt. Um daraus das Selen vermittelst schwefliger Säure zu fällen, muss man sie zuerst so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, und alsdann die schweflige Säure hinzufügen.

Die Selensäure besteht aus 1 Atom Selen und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{S}e$, ihr Atom wiegt 794,583; sie enthält in 100 Theilen 62,24 Selen und 37,76 Sauerstoff, oder 100 Theile Selen sind darin mit 60,66 Sauerstoff verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist 12,59 oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. In der Verwandtschaft zu den Basen steht die Selensäure der Schwefelsäure etwas nach, so dass z. B. selensaure Ba-

ryterde grossentheils, jedoch nicht vollständig, von der Schwefelsäure zersetzt werden kann. Ihre Verbindungen mit den Basen sind, hinsichtlich der Krystallform, der Farbe, überhaupt der äusseren Charaktere, den entsprechenden schwefelsauren Salzen so ähnlich, dass sie nur durch die Eigenschaft der selensauren Salze, mit glühender Kohle zu detoniren, und beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor zu entwickeln, von einander zu unterscheiden sind. Um Selensäure und Schwefelsäure, wenn sie zusammen vorkommen, von einander zu trennen, sättigt man das Gemenge mit Kali, vermischt das eingetrocknete Salz mit Salmiak, und erhitzt das Gemenge; die Selensäure wird alsdann vom Ammoniak zersetzt, und zu Selen reducirt.

Hat man Selen und Schwefel quantitativ von einander zu trennen, so verwandelt man sie, je nach Umständen, mit Salpeter oder mit Chlor in Säuren, fällt mit Chlorbarium, wäscht den aus schwefelsaurem und selensaurem Baryt bestehenden Niederschlag gut aus, glüht ihn, wägt ihn, und erhitzt ihn dann in einer Glaskugel über der Spirituslampe in einem Strom von Wasserstoffgas (Th. I. Taf. II. Fig. 13.) so lange, als noch Wasser gebildet wird. Die selensaure Baryterde wird vom Wasserstoffgas so leicht zu Selenbarium reducirt, dass nicht selten die Masse Feuer zu fangen und im Wasserstoffgas zu verbrennen scheint, dadurch, dass sich dieses mit dem Sauerstoff des Salzes verbindet, während der schwefelsaure Baryt nicht zersetzt wird. Nachdem man die Masse in dem Wasserstoffgasstrom hat erkalten lassen, lässt sich das Selenbarium mit Leichtigkeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, die man kurz zuvor durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit haben muss, auflösen. Die schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst; durch Vergleichung ihres Gewichts mit dem des Gemenges vor der Reduction findet man auch das der selensauren Baryterde.

Selenwasserstoffsäure. (*Wasserstoffselenid.*) Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; sie ist eine Auflösung von Selenkalium in Wasser. Mischt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich eine Portion Selen nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch nach Schwefel-

wasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selen in lockeren Flocken ab, und es entwickelt sich Selenwasserstoffgas. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selen herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas gesättigte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmählig von oben an trübe, färbt sich roth und setzt Selen in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zersetzt den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem diese Säure zugesetzt war, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Das Selenwasserstoffgas dunstet nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, dass das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas, als von Schwefelwasserstoffgas, erhält. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas imprägnirtes Wasser riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, dass das Wasser mehr davon aufnimmt, als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einer Auflösung von Selenwasserstoff in Wasser niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hiervon machen jedoch die Niederschläge

von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Das Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird es sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, indem der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selen dringt in poröse, besonders organische Stoffe dergestalt ein, dass es nicht mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, dass sogar ein Stück von einer dünnen Kautschuckröhre, die bei der Bereitung von Selenwasserstoffgas angewandt wurde, nach beendigtem Versuche durch die ganze Masse roth geworden war.

Das Selenwasserstoffgas besitzt vollkommen den Geruch des Schwefelwasserstoffgases. Es ist gefährlich einzuathmen, und selbst wenn man nur unbedeutend seinen Geruch empfunden hat, bekommt man bald Trockenheit der Schleimhaut der Nase und rothe Augen. Bei Versuchen mit diesem Gase muss man daher das Einathmen selbst der kleinsten Mengen davon zu vermeiden suchen. Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt dieses Gas sehr heftige Wirkungen hervor, die, wie es scheint, leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu empfinden, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von Fluorkieselgas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich heftiger. Die Augen werden augenblicklich roth; das Geruchsvermögen ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht grösser als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher gelangt war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dass ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter

die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt 14 Tage lang an.

Der Selenwasserstoff verbindet sich mit den alkalischen Selenmetallen, nämlich mit Selenkalium, Selenammonium etc.; wir nennen ihn in dieser Beziehung Wasserstoffselenid und die damit gebildeten Salze Selensalze. Die Auflösungen dieser Salze in Wasser sind farblos; sie röthen sich aber an der Luft, indem der Wasserstoff der Säure oxydirt, und ein Selenmetall mit doppeltem Selengehalt gebildet wird, ganz so, wie es bei den Schwefelsalzen der Fall ist.

Der Selenwasserstoff besteht aus 1 Atom Selen und 2 At. Wasserstoff, $\bar{H}$, sein Atom wiegt 507,06, und er enthält in 100 Theilen 97,56 Selen und 2,44 Wasserstoff.

Schwefelselen. Selen kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 Procent, macht es leichtflüssiger, röther von Farbe und durchsichtig. So lange das Gemisch heiss ist, erscheint es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird dagegen ein Theil Selen mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmuzig orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselen beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selen zu erhalten, ist, eine Auflösung von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Das so dargestellte Schwefelselen könnte Selensulfid genannt werden. Die Flüssigkeit trübt sich und erhält eine schöne citrongelbe Farbe; aber das Schwefelselen setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge erwärmt wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefel-

selen schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch flüssig zu werden, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluss. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, nicht unähnlich geschmolzenem Auripigment.

Das Schwefelselen wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hier und da röthliche Flecken, und behält das Selen sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selen frei.

Das Schwefelselen wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien aufgelöst; die alkalischen Wasserstoffsulfid - Schwefelmetalle lösen dasselbe nur mit Hülfe längeren Kochens, und unter theilweiser Zersetzung desselben auf; denn es bleibt dabei Selen ungelöst zurück. Das Schwefelselen besitzt zu den Schwefelbasen wenig Verwandtschaft. Die alkalischen Schwefelbasen zersetzen dasselbe, indem sie freies Selen abscheiden und sich mit dem Schwefel in eine höhere Schwefelungsstufe verwandeln. Nur diejenigen Schwefelbasen, deren Radikale keine höhere Schwefelungsstufen haben, können Schwefelselensalze bilden, wenn man das Sauerstoffselensalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Wird Schwefelselen in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schwefliger Säure, und zu diesem Geruch mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflige Säure, und es wird Selen sublimirt.

Das Schwefelselen ist in der Zusammensetzung mit der selenigen Säure proportional. Es besteht aus 1 Atom Selen und 2 At. Schwefel, $\overset{''}{Se}$, sein Atom wiegt 896,913, und es enthält in 100 Th. 55,14 Selen und 44,86 Schwefel, d. h. 100 Theile Selen nehmen darin 81,35 Schwefel auf. Ob sich das Selen mit dem Schwefel in anderen bestimmten Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt; ein der Selensäure entsprechendes Schwefelselen scheint nicht zu bestehen.

Phosphorselen. Lässt man Selen auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird es aufgelöst, und die Auflösung

senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselen in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selen gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, in's Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemisch überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit Selen verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselen mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selen ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selen ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Chlorselen. Wenn Selen in eine an einer Glasröhre ausgeblasene gläserne Kugel gelegt wird, wodurch man Chlorgas leitet, so nimmt das Selen das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Indem man ferner Chlor hineinleitet, verwandelt es sich zu einer festen, weissen Masse, die Selensuperchlorür ist, und aus 1 Atom Selen und 2 Doppelatomen Chlor besteht, $Se\,Cl^2$. Erhitzt man dieses, so schrumpft es, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selenigsauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weisse Masse, die während der Abkühlung Risse bekömmt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, dass sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand diess immer nur in so geringer Menge statt, dass ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die

Auflösung in Wasser ist klar, farblos, ohne Geruch und scharf sauer.

Wird das trockene Chlorselen mit mehr Selen versetzt, so erhält es sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, die aber viel weniger flüchtig als die feste Verbindung ist. Sie sinkt im Wasser unter und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es wird selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure im Wasser aufgelöst, und Selen bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Säure vom zurückbleibenden Selen zu trennen; immer wenn ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, wurde dieses von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure ganz mürbe.

Bei einem Versuche, das Chlorselen ganz mit Selen zu sättigen, bis dass es in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, dass es noch 3mal so viel Selen aufzunehmen fähig ist, als es vorher enthält, was eine Verbindung aus gleichen Atomen beider Körper wäre.

Bromselen. Es bildet sich, wenn man Selen in kleinen Antheilen auf Brom fallen lässt. Die Vereinigung geschieht mit Heftigkeit und Wärme-Entwickelung. Nach dem Erkalten ist die Masse fest, orangefarben und in Wasser löslich.

Selenkohlenstoff. Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selen und Kohlenstoff mit einander verbunden werden können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selen mit Cyankalium mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, bin ich veranlasst, zu glauben, dass eine solche Verbindung wirklich stattfindet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog sein dürfte.

Selenmetalle. Das Selen verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuer-Erscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Dass nicht immer Feuer ent-

steht, rührt bei dem Selen, eben so wie bei dem Schwefel, davon her, dass mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuer-Erscheinung hervorbringen müssten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, dass das Selen abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Die Selenmetalle haben beinahe dieselben äusseren Kennzeichen wie die Schwefelmetalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt das Selen nur langsam mit schwacher azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selen durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Selens herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer, wie das Selen allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Selens mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selen mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selen in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Selens übergeht und eine Verbindung zurücklässt, welche, so wie ich beim Kupfer erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so, wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen oder neutrale selenigsaure oder selensaure Salze in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen. Dann erst folgt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selen zu mischen und den Ueberschuss durch Destilliren zu entfernen.

Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit dem Selen werden im Allgemeinen Selenmetalle oder Selenbasen genannt; die der elektronegativen Metalle aber sind

Säuren und bekommen den Namen Selenide. Die letzteren verbinden sich mit ersteren, und bilden damit eine besondere Klasse von Salzen, die Selensalze.

1. *Selenkalium.* Dasjenige Selenkalium, welches die eigentliche Selenbase bildet, ist noch nicht direct hervorgebracht worden, ungeachtet es ganz leicht entsteht, wenn man selenigsaures oder selensaures Kali in Glühhitze mit Kohle oder Wasserstoffgas reducirt. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen sind alle höhere Selenstufen gewesen. Dasselbe gilt für alle die folgenden Selen-Verbindungen.

Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuerentwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen lässt und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas und schlagen Selen nieder.

Wird Selen mit einem Ueberschuss von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuss des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr in's Weinrothe schillernde Farbe.

Selen hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, dass, wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selen in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmählig auf, und man erhält die Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, dass sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig

hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selen nieder. Bei dieser Gelegenheit wird ein Theil des Kali's von Selen reducirt, auf dessen Kosten selenige Säure erzeugt wird; aber es scheint hier nicht, wie beim Schwefel, eine unterselenige Säure zu entstehen. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selen dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selen in einem gläsernen Gefässe mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selen wird durch Glühen nicht verflüchtigt. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selenigsaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt und 1 Theil in selenigsaures Kali verwandelt worden ist. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit gepulvertem kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium, mit selenigsaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Menge Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Selens in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschuss von Selen genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf. Ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selen in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Selens mit Natrium sind gar nicht untersucht.

2. *Selenammonium.* Kaustisches Ammoniak nimmt Selen eben so wenig wie Schwefel auf, und dieses geschieht weder, wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak ver-

setzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vorlage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen lässt, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und reducirtes Selen von einer dunkelbleigrauen Farbe zurücklässt. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückfallenden blassroth. Es dauert lange, ehe sich das Selen völlig absetzt.

3. *Selencalcium.* Wenn Selen mit reiner kaustischer Kalkerde vermischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack, noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe, und Säuren scheiden daraus Selen in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, dass sie nicht bloss ein mechanisches Gemenge von Kalk mit Selen gewesen ist. Diese Verbindung ist höchstens Selencalcium, mit selenigsaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der frei werdenden selenigen Säure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selen ab, und man erhält das niedrigste Selencalcium von hell rothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das im Maximum mit Selen verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von Chlorcalcium mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, als eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoffsäure in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmählig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An die Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Grösse derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit

quer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren aus 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

4. *Selenaluminium.* Es entsteht durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter Feuererscheinung. Es ist schwarz, pulverig, und nimmt durch Reiben dunkeln Metallglanz an. An der Luft riecht es beständig nach Selenwasserstoff, und in Wasser geworfen, entwickelt es dieses Gas mit Heftigkeit.

5. *Selenberyllium.* Es entsteht wie das vorhergehende, ebenfalls unter lebhafter Feuererscheinung. Es bildet eine geschmolzene, spröde, im Bruche graue und krystallinische Masse. In Wasser ist es, wiewohl schwierig, ohne Zersetzung auflöslich, aber das Beryllium fängt bald an, sich zu oxydiren, und die Auflösung wird roth und trübe, indem sich ein Gemenge von Selen und Beryllerde niederschlägt.

6. *Selenyttrium.* Es bildet sich unter schwacher Feuerentwickelung, wenn Yttrium mit schmelzendem Selen zusammengebracht wird. Es ist schwarz, zersetzt nicht das Wasser und löst sich nicht darin auf. Mit verdünnten Säuren entwickelt es Selenwasserstoff.

7. *Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden* geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selen abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selen im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenbasen werden von der Luft zersetzt, das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensauer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selen sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selen auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selen krystallinisch erscheint. Ein selenigsaures Salz scheint nicht dabei zu entstehen. In hohen und schmalen Gefässen setzt sich das reducirte Selen in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Verbindungen des Selens mit fetten Körpern. Das Selen hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selen in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückfallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehn. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert beim Erstarren ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selen hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während er mehrere der für die Metalle angenommenen charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere eben so wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektricität und die Wärme zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, dass keine solche in ihren äusseren Charakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, dass von allen Körpern Selen am meisten dem Schwefel und zunächst diesem dem Tellur ähnlich ist, so dass es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selen gezählt werden muss, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse der brennbaren einfachen Körper, d. h. der Metalloïde, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist, und Selen so viel von den Eigenschaften beider hat, dass es mit gleichem Rechte zu der einen und zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nachdem wir Metalle er-

halten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, dass, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selen diesen, und im Allgemeinen metallisches Ansehen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jeden Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden muss, so glaube ich, dass es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Tellur (*Tellurium*).

Das Tellur ist eines der am seltensten vorkommenden Metalle. Es wurde zuerst in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, zuweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist; auch kam es daselbst, wiewohl am seltensten, gediegen vor. Nur hier und da fand man auch in andern Ländern Spuren davon, wie z. B. in Norwegen, in Verbindung mit Wismuth und Selen, so wie angeblich in Conecticut in Nordamerika, und die siebenbürgischen Gruben waren fast als alleiniger Fundort zu betrachten. Neuerlich hat man es nun in reichlicherer Menge zu Schemnitz in Ungarn, und in der Silbergrube Sadovinski im Altaï gefunden, am ersteren Orte in Verbindung mit Wismuth, am letzteren in Verbindung mit Silber und Blei.

Das Tellur ist 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt worden. Seiner eignen Entscheidung misstrauend, sandte derselbe eine Probe des neuen Metalls an Bergman, um zu erfahren, ob es Antimon sei oder nicht. Bergman fand, dass es kein Antimon war, aber die geringe Menge der ihm gesandten Probe verhinderte ihn, die Eigenschaften dieses Metalles näher zu bestimmen. Diess geschah erst 16 Jahre später durch Klaproth bei Untersuchung jener Golderze; er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen des neuen Metalles und nannte dasselbe Tellurium.

Das gediegene Tellur, welches nach Klaproth aus 92,50 Procent Tellur, 0,25 Gold und 7,25 Eisen besteht, ist zu selten, als dass man es sich zur Darstellung von Tellur verschaffen könnte. In den anderen Tellurerzen ist das Tellur

mit Gold, Silber, Blei, Wismuth, Antimon, und etwas Kupfer und Selen verbunden. Je nach der Zusammensetzung dieser natürlichen Verbindungen hat man zur Abscheidung des Tellurs verschiedene Wege einzuschlagen.

Aus den Erzen von Nagyag in Siebenbürgen, welche Tellurgold in Verbindung mit Tellurblei, Tellursilber, Schwefelantimon, Schwefelblei etc. enthalten, ist die Darstellung des reinen Metalls am schwierigsten. Unter diesen Erzen ist das sogenannte Blättererz noch am leichtesten in einiger Menge zu bekommen; es enthält ein Gemenge oder eine chemische Verbindung von Schwefelblei und Schwefelantimon mit Tellurgold, von denen das letztere 20 Procent, und der reine Tellurgehalt 13 Procent ausmacht. Das Erz wird sehr fein gepulvert und so lange mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Hierbei werden Schwefelblei und Schwefelantimon aufgelöst, und das Tellurgold bleibt zurück. Dieses wird mit frischer Chlorwasserstoffsäure gut ausgezogen, darauf mit saurem, und zuletzt mit kochendheissem reinen Wasser gewaschen. Der Rückstand wird mit Salpetersäure behandelt, welche das Tellur auflöst und das Gold zurücklässt. Diese Auflösung wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das Tellur auf die, weiter unten ausführlicher angegebene Weise durch schweflige Säure niedergeschlagen. Berthier, welcher diese Methode angiebt, schlägt noch eine andere vor, die besonders bei silberhaltigem Erz vorzuziehen ist. Das Erz wird zu Pulver gerieben, mit dem 8- bis 9fachen Gewicht Salpeter und dem 20fachen Gewicht wasserfreiem kohlensauren Natron genau gemengt, und das Gemenge in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in ein eisernes Gefäss ausgegossen, zu Pulver gerieben, mit noch 1 Th. Erz und 8 bis 9 Th. Salpeter gemengt, wiederum geschmolzen und ausgegossen. Die Masse wird abermals zerrieben, nochmals mit 1 Th. Erz und 9 Th. Salpeter gemengt und bei ziemlich starkem Feuer geschmolzen, worauf man sie im Tiegel erkalten lässt. Die Wiederholungen bei dieser Operation haben zum Endzweck, eine zu rasche Detonation durch den Salpeter, wodurch Verlust entstehen könnte, zu verhindern. — Der Tiegel wird nun zerschlagen. Auf seinem Boden findet man einen Regulus,

gulus, der aus Gold, Silber, Blei und Antimon besteht, und wenig oder kein Tellur enthält. Dieser Regulus wird darum nicht weggeworfen. Die übrige Salzmasse besteht nun aus tellursaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, gemengt mit antimonsaurem Bleioxyd, welches beim Auflösen der Salzmasse in Wasser ungelöst bleibt. Aus der Auflösung erhält man das Tellur auf die Weise, dass man sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure übersättigt, von der etwa sich abscheidenden Kieselsäure abfiltrirt, und das Tellur dann auf blankes Eisen niederschlägt. Enthält diese Auflösung viel freie Säure, wird die Fällung durch Wärme unterstützt, und war das Eisen rein, so erhält man, nach Berthier's Angabe, ein vollkommen eisenfreies Tellur. Ob alles Tellur ausgefällt sei, findet man, wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht mehr braun wird.

Aus dem Schemnitzer Tellurwismuth erhält man das Tellur am leichtesten rein. Das Erz wird zu Pulver gerieben und von eingemengter Gangart durch Waschen befreit. Alsdann wird es mit einem gleichen Gewicht kohlensaurem Kali oder Natron gemengt und mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, den man in einen, mit einem ziemlich gut schliessenden Deckel versehenen Tiegel legt. Darin wird die Masse anfänglich ganz gelinde erhitzt. So lange das durch Zersetzung des Oels entwickelte Gas zwischen dem Deckel herausbrennt, wird die Hitze nicht verstärkt, weil die Masse sonst leicht übersteigt und verloren geht. Nachdem das Gas zu brennen aufgehört hat, wird die Masse bis zum vollen Weissglühen erhitzt; alsdann lässt man sie erkalten, aber mit aufliegendem Deckel, so dass die Luft nicht zutreten kann. Die erkaltete Masse wird zu Pulver gerieben, in ein trockenes Filtrum gelegt, und darin mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefässe erkalteten Wasser übergossen. Mit solchem Wasser wird nachher das Filtrum beständig voll erhalten, und zwar am besten durch Anbringung einer Waschflasche (Siehe im letzten Th. diesen Artikel); das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, als noch die durchgehende Flüssigkeit gefärbt ist. Bei dieser Operation ist Tellurkalium entstanden, indem das Kalium von der Kohle reducirt worden ist und dem Wismuth das Tellur entzogen hat. Beim Auswaschen mit Wasser löst sich das Tellurkalium mit wein-

rother Farbe auf, und das Wismuth, mit Kohle vom Oel gemengt, bleibt auf dem Filtrum. Das Wismuth ist dabei so tellurfrei geworden, dass es sich nicht der Mühe lohnt, es einer neuen Behandlung zu unterwerfen. Durch Einwirkung der Luft schlägt sich eine geringe Menge Tellur nieder, die durch Anwendung der Waschflasche höchst unbedeutend wird. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird an der Oberfläche allmählig zersetzt, indem sich das Kalium zu Kali oxydirt und das Tellur sich abscheidet. Dabei oxydirt sich kein Theil des Tellurs, wie diess bei Schwefel und Selen der Fall ist. Diese Ausfällung des Tellurs kann durch Einblasen von Luft in die Flüssigkeit beschleunigt werden, was sich vermittelst des Blasebalgs vom Glasblasetisch leicht bewerkstelligen lässt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist dann die Ausfällung beendigt. Für sich kann die Flüssigkeit 24 bis 48 Stunden zur vollständigen Fällung nöthig haben. Dabei wird sie zuletzt schön grün beim Durchsehen, was davon kommt, dass das zuletzt niederfallende, höchst fein vertheilte Metall die Flüssigkeit im Durchsehen blau macht, und diese dadurch, weil sie durch einen Gehalt von Schwefelkalium und Selenkalium gelb gefärbt ist, grün erscheint. Beim Filtriren geht die grüne Flüssigkeit gelb hindurch. Das niedergefallene Tellur ist frei von Selen und Schwefel, welche bei der Oxydation der Flüssigkeit an der Luft, in Verbindung mit dem Alkali als Unterschwefelsäure und selenige Säure, aufgelöst bleiben. Das niedergefallene Tellur ist ein schweres, feines, graues Metallpulver, und enthält nicht selten Calcium, Mangan, Eisen und Gold. Durch Kochen mit zuerst saurem und nachher kochendheissem Wasser wird es vom Calcium befreit. Von den anderen Metallen muss es durch Destillation gereinigt werden.

Aus Tellursilber kann das Tellur nicht auf diese Weise ausgezogen werden. Im Kleinen ist es am sichersten und leichtesten, das grob gepulverte Tellursilber in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen. Diess geschieht am besten in einer Glasröhre, an welcher man dicht aneinander zwei Kugeln ausgeblasen hat, von welchen die eine zur Aufnahme des Tellursilbers, die andere zur Aufnahme des sich davon verflüchtigenden Chlortellurs bestimmt ist. Wenn das Chlorsilber klar und durchsichtig, und ohne ungelösten Rückstand fliesst,

ist die Operation beendigt. Beim Erkalten erstarrt das Chlortellur. Man schneidet die Röhre zwischen beiden Kugeln ab und löst dann das Chlortellur, weil es von blossem Wasser zersetzt wird, in einer etwas verdünnten Chlorwasserstoffsäure auf, worauf man diese Auflösung mit schwefligsaurem Alkali fällt.

Wahrscheinlich würde man da, wo dieses Tellurerz auf Silber zu gute gemacht wird, durch blosse Röstung in einer passenden Vorrichtung, mit dem Silber zugleich tellurige Säure erhalten und diese dann reduciren können. Auch kann man das Tellursilber in Salpetersäure auflösen, die Auflösung zur Trockne verdunsten, durch Schmelzen die Salpetersäure austreiben, und den Rückstand mit kohlensaurem Kali schmelzen. Das Salz wird dann in Wasser aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, von etwa niedergefallner Kieselsäure abfiltrirt, und die Lösung mit schwefligsaurem Alkali gefällt.

Diese letztere Fällungsmethode ist ein sehr wesentlicher Theil bei der Darstellung des Tellurs; sie ist zuerst von Magnus angegeben worden. Sie erfordert ihre Vorsichtsmaassregeln, nämlich: 1) muss die Flüssigkeit einen so grossen Säure-Ueberschuss enthalten, dass beim Zumischen des schwefligsauren Alkali's kein weisser Niederschlag entsteht, indem dieser nicht reducirt wird. 2) Darf die Flüssigkeit keine Salpetersäure enthalten; im entgegengesetzten Falle entsteht zwar anfangs ein Niederschlag, nach einer Weile aber fängt er wieder an, aufgelöst zu werden, die Flüssigkeit färbt sich rothgelb, und steigt nicht selten über, in Folge einer raschen Entwickelung von Stickoxydgas. Enthält daher die Flüssigkeit Salpetersäure, so ist sie im Wasserbad abzudampfen, bis von der Chlorwasserstoffsäure alle Salpetersäure zersetzt ist, worauf sie wieder mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, als zur Auflösung des Rückstandes erforderlich ist; alsdann wird sie mit schwefliger Säure gefällt. 3) Die Auflösung muss concentrirt sein. Verdünnte Auflösungen werden zwar auch gefällt, aber langsam und unvollständig; vor der Fällung müssen sie daher durch Abdampfen concentrirt werden. Eine Lösung, die im verdünnten Zustand beim Kochen mit schwefligsaurem Alkali keinen Niederschlag giebt, giebt noch einen bemerkenswerthen Niederschlag, wenn sie auf ein

geringes Volumen abdampft und mit schwefligsaurem Alkali vermischt wird.

Oefters entsteht der Niederschlag nicht augenblicklich. In der Kälte wird die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken zuerst braun, dann dunkel und undurchsichtig. In der Wärme dagegen wird sie im Augenblick, noch ehe sich das Metall sichtbar abzuscheiden anfängt, schön durchscheinend blau. Um sich zu versichern, dass alles Tellur niedergeschlagen sei, muss die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, und wenn aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, noch mehr schwefligsaures Alkali zugesetzt werden, mit der Vorsicht, dass kein Ueberkochen entstehe. Wenn die bis nahe zum Kochen erhitzte Flüssigkeit klar bleibt und den Geruch nach schwefliger Säure noch behält, ist das Tellur ausgefällt. Es wird nun auf das Filtrum genommen, indem man dieses beständig voll zu erhalten sucht, bis alles Tellur darauf ist, worauf man sogleich die Waschflasche anbringt. Denn läuft die Flüssigkeit ab, und wird das von der sauren Mutterlauge durchdrungene Tellur von der Luft getroffen, so fängt es, durch Mitwirkung der Luft, sogleich an, von der Säure aufgelöst zu werden. Die durchgelaufene Flüssigkeit muss stets auf ein geringes Volumen eingedampft und mit schwefligsaurem Alkali von Neuem auf einen Tellurgehalt geprüft werden. Auch kann man, nach Auskochung der schwefligen Säure, Schwefelwasserstoffgas einleiten; dann aber werden auch andere Metalle gefällt, die mit dem Tellur in der Flüssigkeit aufgelöst sein konnten.

Das so gefällte Tellur ist ein schwarzgraues, flockiges und sehr voluminöses Pulver, welches beim Trocknen sehr stark einschrumpft, und welches sich, zufolge der Feinheit seiner Vertheilung, während des Trocknens so viel oxydirt, dass es nachher beim Zusammenschmelzen wohl zusammenbäckt, aber nicht eher flüssig wird, als bei einer so hohen Temperatur, dass sich das Metall von der alsdann ebenfalls flüssig gewordenen, die Metallkörner umgebenden tellurigen Säure scheiden kann. Die Menge derselben ist übrigens sehr gering, und das Metall fliesst recht gut zusammen, wenn man es in Wasserstoffgas schmilzt.

Die Fällung mit schwefliger Säure darf nicht als eine Reinigungsmethode betrachtet werden, sie ist nur eine Re-

ductionsmethode. Mit dem Tellur wird auch Selen gefällt, wenn solches vorhanden ist, und ausserdem findet man in dem Niederschlag kleine Mengen von Gold, Kupfer, Wismuth und sogar Eisen, welche die schweflige Säure, wenn sie allein sind, nicht reducirt, deren Fällung aber durch die Gegenwart des Tellurs bedingt wird. Vom Selen kann das Tellur durch Zusammenschmelzen mit Kali und Kohle, Ausziehung des Tellurkaliums, und Fällung des Tellurs durch Einwirkung der Luft befreit werden. Von den übrigen aber muss es nachher durch Destillation gereinigt werden, weil sie ihm gern in die alkalische Lösung mitfolgen.

Das Tellur ist indessen so wenig flüchtig, dass es sich nicht aus einer Porzellanretorte in einem gewöhnlichen kleinen, gut ziehenden chemischen Ofen destilliren lässt. Diese Destillation wird darum auf folgende Weise bewerkstelligt: Das Tellur wird in geschmolzenen Stücken in ein kleines, längliches Porzellangefäss gelegt und dieses in eine Porzellanröhre eingeschoben (S. Art. Röhren im letzten Th.). Dieses Gefäss darf nur so viel Tellur enthalten, dass es beim Schmelzen nicht überlaufen kann. Es wird mitten in die Röhre gestellt, und durch diese alsdann, während sie in einem passenden Ofen bis zum starken Rothglühen erhitzt wird, ein Strom von Wasserstoffgas geleitet. In diesem dampft nun das Tellur ab und condensirt sich nachher wieder in dem ausserhalb des Ofens befindlichen kälteren Theil der Röhre. Diese hat man etwas geneigt gelegt, so dass das condensirte geschmolzene Tellur etwas abfliessen kann. Das Wasserstoffgas lässt man bis nach völliger Erkaltung des Apparats hindurchstreichen. Das Gefäss nimmt man zuerst heraus. Man findet darauf einen kleinen Regulus von Tellurmetallen, am gewöhnlichsten von Gold und Kupfer. Von Eisen und Mangan sind nur Spuren darin; wäre das Wismuth vorher nicht völlig abgeschieden gewesen, so würde man auch dieses darunter finden.

Das Tellur findet sich in der Röhre theils als grösserer zusammengeflossener Klumpen, theils in kleinen Tropfen, oder auch in feinen glänzenden Krystallnadeln, an der Stelle, wo sich das Wasserstoffgas mit dem Tellurgas mengte, so wie auch an dem Punkt, wo sich das letztere zu condensiren anfing. Diese Nadeln sind spitz, platt, elastisch und glän-

zend; eine bestimmte Krystallform lässt sich aber nicht daran erkennen. Das Tellur wird vermittelst eines passenden Instruments abgelöst, und in einer Glaskugel in einem Strom von Wasserstoffgas umgeschmolzen, worin man es so langsam als möglich erkalten lässt, um es von dem schönsten Ansehen zu bekommen.

Im Zustande vollkommener Reinheit ist das Tellur silberweiss und sehr glänzend. Es hat grosse Neigung zu krystallisiren. Auf der Oberfläche des im Wasserstoffgase langsam erstarrten Metalles sieht man federartige, rechtwinklig zusammengefügte Vegetationen, ganz so wie auf Silber und solchen Körpern, deren Krystalle zum regulären Systeme gehören, mit welcher Form aber die durch Zerschlagen des Regulus entstehenden Spaltungsflächen nicht übereinstimmen. Lässt man Tellur in einer kleinen Glasretorte auf einer Sandkapelle schmelzen und mit dem Ofen und der Kapelle erkalten, so lassen sich öfters aus dem zerschlagenen Regulus bestimmbare Krystallstücke ausbrechen. Aber so viel ich weiss, ist seine Form noch nicht bestimmt worden. — Das Tellur ist spröde und leicht zu pulvern. Es ist ein schlechterer Leiter der Elektricität als Antimon und Wismuth, aber ein besserer als Schwefelkies und Mangansuperoxyd. Klaproth fand sein specifisches Gewicht 6,115, Magnus 6,1379. Ich habe es bei ungleichen Theilen selbst von einem und demselben Regulus variirend gefunden, was darin seinen Grund hat, dass sich das Metall im Augenblick des Erstarrens stark zusammenzieht, und dass, wenn die Oberfläche so weit erstarrt ist, dass sie den atmosphärischen Druck trägt, gerade wie beim Selen, grössere und kleinere Höhlungen in der Masse entstehen. Bei einer Menge von Wägungen bekam ich niemals dasselbe specifische Gewicht; aber durch eine sorgfältige Wahl von Stücken, die nachher im Innern blasenfrei befunden wurden, fand ich sein spec. Gewicht zwischen 6,2324 und 6,2578. Die Mittelzahl von fünf Versuchen ist 6,2455, wiewohl zu vermuthen ist, dass das höchste das richtigste sei. Es ist sehr schwer, das Tellur in Pulverform zu wägen, denn es stösst, ganz so wie Schwefelblumen, das Wasser von sich ab, und vieles bleibt auf der Oberfläche des Wassers schwimmend und steigt an dem Rande des Gefässes hinauf.

Das Tellur besitzt ungefähr die Schmelzbarkeit vom Antimon; bei höherer Temperatur geräth es in's Kochen und kann überdestillirt werden. Sein Gas besitzt, nach Magnus, einen besonderen, von dem des Selenoxyds verschiedenen Geruch. Erhitzt man das Tellur beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit einer lebhaft blauen, an dem Rande grünlichen Flamme, und einem dicken weissen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, dagegen aber nach faulem Rettig riecht, wenn das Tellur Selen enthält. Diess ist so gewöhnlich der Fall, dass Klaproth diesen Geruch für ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs hielt. Das Tellur ist ohne Oxydation in Schwefelsäure auflöslich, — eine Art der Auflöslichkeit, wodurch, mit Ausnahme des Sauerstoffs, die basenbildenden Körper charakterisirt sind. Vermischt man pulverförmiges Tellur mit concentrirter Schwefelsäure, so wird ein Theil aufgelöst, und die Säure nimmt eine schöne Purpurfarbe an. Durch Wasser wird es wieder in metallischer Form niedergeschlagen. Bei erhöhter Temperatur löst es sich unter Oxydation und Entwickelung von schwefliger Säure auf; die Auflösung ist alsdann farblos und enthält schwefelsaure tellurige Säure. Auch von Salpetersäure wird das Tellur oxydirt und aufgelöst.

Das Tellur bildet, nebst dem Sauerstoff, Schwefel und Selen, die säure- und basenbildenden Körper, *Corpora amphigenia*, und ist von diesem Gesichtspunkt aus in chemischer Hinsicht von grosser Merkwürdigkeit. Wird es mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, die so concentrirt ist, dass sie beim Erkalten krystallisirt, so erhält man eine schön purpurrothe Flüssigkeit, die sowohl beim Erkalten als beim Verdünnen ihre Farbe verliert. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich in der Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur tellurigsaures Kali und Tellurkalium bilden, ganz analog wie bei der Auflösung des Schwefels in Alkali; da aber die Verwandtschaften des Tellurs sehr schwach sind, so haben diese Verbindungen keinen Bestand mehr, wenn die Temperatur erniedrigt oder die Flüssigkeit verdünnt wird, sondern es reducirt das Kalium die tellurige Säure und das Tellur fällt wieder heraus. Ganz dasselbe findet statt, wenn man das Tellur in inniger Vermengung mit kohlensaurem Kali erhitzt; es wird die Kohlensäure aus dem Alkali ausgetrieben

und dasselbe in tellurigsaures Salz und in Tellurbasis verwandelt; giesst man aber Wasser auf die Salzmasse, so oxydirt sich das alkalische Metall, das Tellur wird abgeschieden und die Auflösung enthält kaustisches Alkali.

Das Atomgewicht des Tellurs ist 802,120. Sein Atom wird durch Te ausgedrückt, und in den Verbindungen, in welchen es als Basenbilder enthalten ist, kann es mit $\overset{+}{}$ bezeichnet werden, z. B. $\overset{+}{K}$, Tellurkalium.

Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff. Man kannte lange Zeit nur eine einzige Oxydationsstufe, die tellurige Säure, die von den Chemikern allgemein Telluroxyd genannt wird, welchen Namen ich aber, auf den Grund einer von mir kürzlich angestellten ausführlichen Untersuchung der Eigenschaften dieses Metalles, mit dem von telluriger Säure vertauscht habe. Es war natürlich, beim Tellur einen niedrigeren Oxydationsgrad, entsprechend den niedrigsten Oxyden von Molybdän und Vanadin, zu erwarten; bis jetzt aber wollte es nicht glücken, denselben hervorzubringen. Das Tellur hat zwei bekannte Oxydationsstufen, beide Säuren, nämlich die tellurige Säure und die Tellursäure.

Tellurige Säure. Sie bildet sich durch Oxydation des Metalles in der Luft bei höherer Temperatur, ferner durch Auflösung desselben in Salpetersäure, und endlich durch Zersetzung des Chlortellurs mit Wasser. Wird gepulvertes Tellur mit reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht übergossen, so löst es sich darin mit Heftigkeit auf, und wenn man nach den ersten 5 Minuten die klare Flüssigkeit in Wasser giesst, so schlägt dieses tellurige Säure in weissen Flocken nieder; sie sind wasserhaltige tellurige Säure. Man sieht sie auch sich bilden, wenn die Säure mit Tellur gesättigt zu werden anfängt. Lässt man aber die Auflösung der tellurigen Säure einige Stunden lang stehen, oder wird die Auflösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang durch Wärme unterstützt, so scheidet sich das Aufgelöste in Krystallkörnern ab, die das noch Unaufgelöste so umkleiden, dass es nicht mehr von der Säure berührt wird. Die saure Flüssigkeit wird nun nicht mehr von Wasser gefällt, sie enthält nur noch sehr wenig tellurige Säure aufgelöst, und die Salpetersäure kann, bei einer, $+100^{o}$ nicht übersteigenden Temperatur, vollkommen davon abgeraucht werden. War das Tellur vorher fein gepulvert, und

wird die Masse bei der Auflösung oft umgerührt, so kann das Tellur zuletzt vollständig oxydirt werden, was unter entgegengesetzten Umständen nicht möglich ist. Die körnig abgesetzte Masse ist tellurige Säure in einer anderen isomerischen Modification, als die ist, welche von Wasser aus der Salpetersäure gefällt wird. Ich werde die körnige die [a]Modification, und die durch Wasser gefällte die [b]Modification nennen.

Die [a]tellurige Säure bildet eine feinkörnige krystallinische Masse, worin man, wenn sie sich langsam gebildet hat, mit dem Microscop octaëdrische Krystalle entdecken kann. Man erhält sie so gross, dass sich ihre Form mit blossen Augen unterscheiden lässt, wenn eine kochendheisse Lösung von Chlortellur in Chlorwasserstoffsäure mit kochendem Wasser verdünnt, und sehr langsam erkalten gelassen wird; die tellurige Säure krystallisirt dann allmählig in dieser Modification. Die in Salpetersäure gebildeten Krystalle enthalten keine Salpetersäure, oder nur so viel, als etwa wie Decrepitationswasser in ihnen eingeschlossen sein kann, sie beträgt kein $\frac{1}{2}$ Procent ihres Gewichts, und geht beim Erhitzen mit einigem Knistern fort. Enthielt das Tellur Selen, so kann der grösste Theil, aber nicht alle selenige Säure durch Schmelzen daraus ausgétrieben werden. Zuweilen erhält man die tellurige Säure gelb; wenn diess nicht von Kupfer oder Eisen herrührt, was bei Anwendung von reinem Tellur nicht der Fall sein kann, so rührt es von in den Reagentien enthalten gewesenen organischen Stoffen her. Diese vereinigen sich mit der tellurigen Säure. Wird diese in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so schwärzt sie sich und raucht ein wenig, worauf sie sich wieder farblos auflöst. Die tellurige Säure zeigt anfänglich keinen Geschmack, hintennach aber bekommt man einen sehr unangenehmen Metallgeschmack, ähnlich dem von Silbersalzen. Auf nasses Lackmuspapier gelegt, verändert sie seine Farbe anfänglich nicht; nach längerer Zeit aber wird das Papier auf dem Berührungspunkt roth. In Wasser ist sie nur in sehr geringer Menge löslich; die Lösung röthet nicht das Lackmuspapier, und hinterlässt nach dem Abdampfen das Aufgelöste in Gestalt eines mehligen Ueberzugs. Beim Erhitzen wird die tellurige Säure schön citrongelb; beim Erkalten wird sie wieder

weiss. Bei anfangender Glühhitze schmilzt sie zu einem klaren, durchsichtigen, dunkelgelben Liquidum, welches beim Erkalten zu einer stark krystallinischen, weissen Masse erstarrt, die sich leicht vom Tiegel ablöst; bei diesem Erstarren wird so viel Wärme entwickelt, dass die Masse wieder schwach glühend zu werden scheint. In sehr geringer Menge, z. B. in kleinen Tropfen, geschmolzen, erstarrt sie öfters zu einem farblosen durchsichtigen Glas. Schmilzt man sie auf der Sandkapelle in Glas und lässt sie mit der Kapelle erstarren, so besteht die ganze Masse aus einer Zusammenhäufung grösserer, halbdurchsichtiger, aber unregelmässiger Krystalle, die sich durch behutsames Zerbrechen der Masse trennen lassen. Die Form dieser Krystalle ist nicht untersucht. — Die tellurige Säure ist weniger flüchtig als das Metall; in offner Luft raucht sie, aber in einem Tiegel mit aufgelegtem Deckel kann sie ohne bemerkenswerthen Gewichts-Verlust geschmolzen werden. Wenn die Oberfläche der schmelzenden Säure von der Luft getroffen wird, so kann sie nach und nach sublimirt werden; sie setzt sich dann meist in Mehlform, weniger leicht in Krystallen ab, wenigstens bei Versuchen im Kleinen. Eine solche Sublimation geschieht auf die Art wie die Destillation des Tellurs, nur hat man, statt des Wasserstoffgases, atmosphärische Luft über die schmelzende Säure zu leiten. Wird sie auf Kohle geschmolzen, so wird sie mit einer Art Detonation reducirt, und das meiste Tellur raucht dabei weg. Mit Kohle gemengt, wird sie in verschlossenen Gefässen leicht reducirt, wobei sich aber das Metall nur schwer zu einer Masse sammelt. Will man daher auf trocknem Wege Tellur aus telluriger Säure reduciren, so muss sie, in Vermengung mit Kohle, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt werden, wie bei der Destillation des Tellurs beschrieben ist. Die tellurige Säure wird zwar auch für sich vom Wasserstoffgase reducirt, aber erst bei der Temperatur, bei der sich das Metall verflüchtigt, und da die Säure beständig geschmolzen ist, so geht die Reduction sehr langsam. In einer Glaskugel über der Spirituslampe ist dazu eine so sehr lange Zeit erforderlich, dass sie als nicht ausführbar zu betrachten ist. Enthält sie Selen, so wird dieses zuerst reducirt, und beschlägt den kälteren Theil des Apparats mit einem rothen Mehl.

Die [a]tellurige Säure ist in Säuren wenig löslich, und wird von Ammoniak oder kohlensauren Alkalien wenig aufgelöst, wenn sie nicht lange damit gekocht wird; aber von kaustischem Kali oder Natron wird sie sogleich aufgelöst.

Bei chemischen Untersuchungen auf pyrochemischem Wege verhält sich die tellurige Säure sehr ähnlich dem Antimonoxyd; sie lassen sich aber dadurch von einander unterscheiden, dass das letztere viel flüchtiger ist, und dass bei Löthrohrproben die Stelle, wo sich das Antimonoxyd abgesetzt hat, wenn sie von Neuem erhitzt wird, rein wird, indem sich das Antimonoxyd verflüchtigt, während die tellurige Säure kleine farblose Tropfen bildet, die sich erst bei viel höherer Temperatur verflüchtigen. Auch lassen sich beide Oxyde dadurch von einander unterscheiden, dass der vor dem Löthrohr durch Antimon auf der Kohle bewirkte Beschlag im Reductionsfeuer mit einer bläulichen oder mit gar keiner Färbung der Flamme verschwindet, während dagegen die tellurige Säure der Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt.

[b]Tellurige Säure. Man erhält diese, ausser auf die vorher erwähnte Art mit Salpetersäure, auch durch die Fällung von Chlortellur mit kaltem Wasser, wobei es aber oft schwer ist, sie frei von Chlortellur zu bekommen; hauptsächlich aber erhält man sie, wenn man die [a]Modification mit einem gleichen Gewichte kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, so lange, als sich noch Kohlensäuregas entwickelt, das tellurigsaure Kali in Wasser auflöst und mit Salpetersäure vermischt, bis die Flüssigkeit so viel überschüssige Säure enthält, als erforderlich ist, um auf Lackmuspapier deutlich sauer zu reagiren. Der Niederschlag wird einige Stunden lang mit der sauren Flüssigkeit macerirt, und wenn dabei ihre Säure verschwindet, wird noch etwas mehr freie Säure zugesetzt. Der gebildete Niederschlag ist weiss und voluminös; man bringt ihn auf das Filtrum, wäscht ihn mit eiskaltem Wasser und lässt ihn in offner Luft, ohne Anwendung von Wärme, trocknen. Er ist wasserhaltige [b]tellurige Säure. Sie bildet eine leichte, weisse, erdige Masse von scharfem metallischen Geschmack, sie röthet augenblicklich ein feuchtes Lackmuspapier, ist im feuchten Zustand nicht unbedeutend in Wasser löslich, und die Auflösung röthet Lackmuspapier; wird diese über + 40° erhitzt,

so setzt sie wasserfreie [a]tellurige Säure in Körnern ab, und hat nun die lackmusröthende Eigenschaft verloren. Versucht man, sie in der Wärme zu trocknen, so geht sie in die [a]Modification über, wird körnig und zergeht in dem in Menge frei gewordenen Wasser, welches damit theils chemisch verbunden, theils von ihr mechanisch eingesogen war. Diess geschieht öfters beim Auswaschen auf dem Filtrum, ohne dass man immer die Ursache dieses Uebergangs anzugeben weiss. Die Flüssigkeit fängt dann an, milchig hindurchzulaufen, röthet Lackmuspapier, aber nach einer Weile fällt die körnige [a]Modification nieder, und alle Reaction hört auf. Die wasserhaltige [b]tellurige Säure ist in Salpetersäure und anderen Säuren leicht löslich. Die Lösung in Salpetersäure geht bald in [a]tellurige Säure über, die Verbindung mit anderen Säuren aber nicht. Von kaustischem Ammoniak und von kohlensauren Alkalien wird sie leicht aufgelöst; letztere werden dadurch in zweifach kohlensaure Salze verwandelt. Es ist die [b]tellurige Säure, welche die Säure in den tellurigsauren Salzen und die Basis in einigen Salzen ist, welche diese Säure, gleich der Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäure, mit stärkeren Säuren bilden kann. Es ist noch nicht bekannt, ob es Verbindungen giebt, welche die [a]Modification enthalten, wiewohl ihre Existenz wahrscheinlich ist, da die Tellursäure in ihren beiden entsprechenden isomerischen Modificationen verschiedene Arten von Salzen giebt.

Die tellurige Säure besteht aus 1 Atom Tellur und 2 At. Sauerstoff, $\dot{T}e$, ihr Atom wiegt 1002,12, und sie enthält 80,04 Procent Tellur und 19,96 Procent Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist 9,98, oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt; sie bildet aber vorzugsweise vierfach tellurigsaure Salze, in welchen ihre Sättigungscapacität 2,99 oder $\frac{1}{8}$ von ihrem Sauerstoffgehalt ist.

Tellursäure. Sie bildet sich in geringer Menge, wenn Tellur in Königswasser aufgelöst wird. Sie bildet sich in Verbindung mit Kali, wenn bei einer sehr mässigen Hitze tellurige Säure mit Salpeter zusammengeschmolzen wird, wie ich bei den tellursauren Salzen beschreiben werde; aber der sicherste Weg zu ihrer Darstellung ist folgender: Man schmilzt tellurige Säure mit einem gleichen Gewicht kohlensaurem Kali oder Natron zusammen, löst die Masse in Wasser auf und

vermischt sie mit noch einem gleichen Gewicht Kalihydrat; in diese Auflösung leitet man nun bis zur völligen Sättigung Chlorgas. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der sich zu Ende der Operation wieder vollständig aufgelöst haben muss. Die Auflösung wird nun mit etwas Chlorbarium versetzt. Schwefel oder Selen, welche das Tellur enthalten konnte, fallen als schwefelsaurer oder selensaurer Baryt nieder; nachdem sie abfiltrirt worden, wird die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, und so lange mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist tellursaure Baryterde; er ist anfänglich voluminös, wird aber bald körnig und fällt schwer zu Boden. Geschieht diess nicht, so enthält er noch tellurige Säure. Das Salz wird auf dem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen; da es darin nicht ganz unlöslich ist, so wird die abgelaufene Flüssigkeit und das Waschwasser zu einem geringeren Umfang abgedampft, damit sich das aufgelöst Gebliebene absetze. Nach dem Trocknen werden 4 Th. dieses Barytsalzes mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt worden, vermischt und bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, die leicht vor sich geht. Auch kann man die tellursaure Baryterde in Salpetersäure auflösen und die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure niederschlagen, allein ich ziehe die erstere Art vor. Die Auflösung wird abfiltrirt und im Wasserbade durch Verdunsten concentrirt, worauf man sie durch freiwillige Verdunstung krystallisiren lässt. Hatte man Salpetersäure angewendet, so muss diese im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und die Tellursäure dann wieder aufgelöst und krystallisirt werden. Sie krystallisirt aus einer dickflüssigen Auflösung in ziemlich grossen Krystallen. Um sie von etwa überschüssig zugesetzter Schwefelsäure zu befreien, werden sie zu Pulver gerieben und mit concentrirtem Alkohol abgewaschen, darauf wieder aufgelöst und krystallisirt.

Auch kann man die Tellursäure mit einer Lösung von Chlorblei niederschlagen, den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser anrühren und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen. Sobald die Flüssigkeit durch den Geruch freies Schwefelwasserstoffgas verräth, wird noch etwas nasses tellursaures Bleioxyd eingerührt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas

verschwunden ist, worauf man die Flüssigkeit abfiltrirt und abdampft. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass die Tellursäure nicht sogleich von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, und dass das tellursaure Bleioxyd alsdann in geringem Ueberschuss zugesetzt werden kann, ohne von der Säure aufgelöst zu werden.

Die so erhaltene Säure hat folgende Eigenschaften: Sie bildet ziemlich grosse, sechsseitige prismatische Krystalle, mit zwei breiteren Flächen, und mit einer vierseitigen, sehr stumpfen Zuspitzung; sie vereinigen sich öfters kreuzweise, und werden, durch Zusammenwachsen der Länge nach streifig wie Salpeter. Aus einer warmen concentrirten Lösung, so wie aus einer Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält, und freiwillig verdunsten gelassen wird, krystallisirt sie in regelmässigeren, aber kürzeren Prismen. Sie schmeckt nicht sauer, sondern metallisch, fast wie salpetersaures Silberoxyd. Sie röthet Lackmuspapier, was aber bei einer verdünnten Lösung ziemlich schwer geschieht. In Wasser ist sie in grosser Menge, aber langsam auflöslich. Von kochendheissem Wasser wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Wird sie im Wasserbade zur Trockne abgedampft, so bildet sie zuerst einen dickflüssigen Syrup, der beim Erkalten zu Krystallen erstarrt, der aber nach völliger Eintrocknung bei + 100° die Säure in Gestalt einer milchweissen, nicht krystallinischen Masse zurücklässt. Wird sie nun mit Wasser übergossen, so zergeht sie zuerst zu halbdurchsichtigen Flocken, und löst sich alsdann langsam auf. Sie ist im wässrigen Alkohol löslich, aber wenig oder gar nicht im wasserfreien. Eine gesättigte Lösung im Wasser wird vom Alkohol gefällt. Sie wird nicht vom Alkohol im Kochen zersetzt, man erhält sie nach dem Verdunsten des Alkohols unverändert wieder. Die krystallisirte Säure enthält Wasser, welches sie nicht bei + 100° verliert. Bei etwas höherer Temperatur verliert sie 15,6 Procent Wasser, ohne ihre Form zu verändern. Sie sieht dann schwach gelblich aus, wird aber beim Erkalten wieder milchweiss. Sie scheint nun in kaltem Wasser unlöslich zu sein, aber durch längere Einwirkung, und besonders durch Kochen, wird sie wieder vollständig aufgelöst, wiewohl selbst im Kochen langsam. Werden die Krystalle einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum

Glühen gehen darf, so verliert sie ihren ganzen Wassergehalt, und verwandelt sich in eine schön pomeranzengelbe Masse, welche noch die Form der Krystalle beibehält. Dieser gelbe Körper hat nun ganz veränderte Eigenschaften, und ist eine isomerische Modification der Tellursäure, welche wir [a]Tellursäure nennen werden, während wir die vorher erwähnte [b]Tellursäure nennen, um die Uebereinstimmung in den Namen mit den analogen Modificationen der tellurigen Säure beizubehalten.

Die [a]Tellursäure ist vollkommen unlöslich in kaltem und in kochendem Wasser, in kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in kochender Salpetersäure, und in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat, aus welcher letzteren sie zwar Kali aufnimmt, ohne sich aber aufzulösen, wenn nicht die Lauge höchst concentrirt ist, wodurch sie in [b]Tellursäure verwandelt wird. Ihre Farbe fällt am schönsten aus, wenn man bei ihrer Darstellung eine Gruppe kleiner Krystalle nimmt. Von grossen Krystallen wird sie blasser, und am blassesten von einer vorher zerriebenen Säure; im letzteren Fall schlämmt sie sich in Wasser leicht zu einer gelben Milch auf, welche durch das Filtrum geht und sich schwer klärt. Bei einer erhöhten Temperatur, die zum Schmelzen von telluriger Säure noch nicht hinreicht, entwickelt sie Sauerstoffgas und lässt eine weisse, pulverförmige tellurige Säure zurück. Der Wärmegrad, wobei sie die letzte Portion Wasser verliert, und der, wobei Sauerstoffgas abgeschieden wird, liegen einander so nahe, dass man öfters am Boden des Tiegels die Säure zu telluriger Säure reducirt bekommt, wenn man aus den oberen Theilen das Wasser austreiben will. In solchem Falle zieht man die tellurige Säure mit Chlorwasserstoffsäure aus, welche die gelbe Säure ungelöst lässt. Wird letztere mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so löst sie sich langsam und unter Entwickelung von Chlor auf.

Die beiden Modificationen der Tellursäure geben eigene Salze, die bei gleicher Basis eben so ungleich sind, als die Modificationen der Säure selbst. Wird die aufgelöste Tellursäure mit einem Alkali gesättigt, in der Art, dass das Alkali in die Säure gegossen wird, so entsteht ein Niederschlag, der aussieht, als enthielte die Säure einen fremden Körper aufgelöst; es ist aber ein schwerlösliches saures Salz, wel-

ches bei weiterem Sättigen wieder aufgelöst wird. Die Verbindungen mit der [b]Modification erhält man nur durch Sättigung der aufgelösten Säure; die mit der [a]Modification erhält man entweder mit telluriger Säure und salpetersauren Salzen, oder durch gelindes Erhitzen der [b]Salze.

Die Tellursäure besteht aus 1 Atom Tellur und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{T}e$, ihr Atom wiegt 1102,12. Sie enthält in 100 Th. 72,78 Tellur und 27,28 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist 9,09 oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Gleich der tellurigen Säure giebt sie vorzugsweise zweifach- und vierfachsaure Salze. In der Glühhitze verlieren ihre Salze Sauerstoff und verwandeln sich in tellurigsaure.

Die krystallisirte Tellursäure besteht aus 1 At. Säure und 3 At. Wasser, $\ddot{T}e\dot{H}^3$, und enthält 23,43 Procent Wasser. Die verwitterte Säure dagegen besteht aus einem Atom von jedem, $\ddot{T}e\dot{H}$, und enthält nur 9,26 Procent Wasser.

Tellurwasserstoffsäure. (*Wasserstofftellurid.*) Wenn man eine der Verbindungen des Tellurs mit einem Alkali- oder Erd-Metall, oder auch Tellureisen in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so entwickelt sich ein Gas, welches in dem Grade dem Schwefelwasserstoff ähnlich ist, dass es schwer hält, sie durch den Geruch von einander zu unterscheiden. Es ist Tellurwasserstoffgas oder Wasserstofftellurid. Es röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser löslich und bildet mit den alkalischen Tellurbasen eigenthümliche Salze. Seine Auflösung im Wasser ist farblos und klar; aber in Berührung mit der Luft oder mit Chlor wird sie zersetzt, sie färbt sich braun und scheidet metallisches Tellur ab. Dieses löst sich wieder auf, wenn man mehr Chlor hinzufügt, indem sich Chlortellur bildet. Das Wasserstofftellurid besitzt alle Eigenschaften des Wasserstoffsulfids. Wie dieses reducirt es alle Metalle aus ihren Auflösungen, und schlägt Tellurmetalle nieder. Die Alkalien und alkalischen Erden werden davon zersetzt, indem sich in Wasser lösliche Tellurbasen bilden. In seiner Zusammensetzung scheint es dem Wasserstoffsulfid proportional zu sein, so dass sich, bei seiner Zersetzung mit den Sauerstoffbasen, gerade Wasser und Tellurbasen bilden, ohne dass von einem der Bestandtheile übrig bleibt. Es besteht also aus 1 Atom Tellur und 1 Doppelatom Wasserstoff

serstoff, $Te\ddot{H}$ oder $\ddot{H}$, und sein Atom wiegt 814,618, und enthält 98,458 Procent Tellur und 1,542 Procent Wasserstoff.

Man hatte angegeben, das Tellur könne mit Wasserstoff noch eine zweite Verbindung, mit geringerem Wasserstoffgehalt, eingehen, und es entstehe dieselbe, wenn man ein mit Wasserstofftellurid gesättigtes Wasser der Einwirkung der Luft oder von Sauerstoffgas aussetze, wo sich, unter Oxydation des Wasserstoffs, ein hellbrauner Niederschlag bildet. Ritter, welcher diese Beobachtung zuerst gemacht hatte, betrachtete diesen Niederschlag als Wasserstofftellur; Magnus hat aber gezeigt, dass er nur Tellur im höchsten Grade der Vertheilung ist, und dass er keinen Wasserstoff enthält. Das Metall schlägt sich, wie Schwefel und Selen unter ähnlichen Umständen, als solches nieder.

Schwefeltellur. a) Telluriges Sulfid. Schwefel und Tellur können nach allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Sehr wenig Tellur macht den Schwefel roth, eine grössere Menge bringt eine dunklere Nuance, und zuletzt schwarz hervor. Eine bestimmt proportionirte Verbindung, proportional der tellurigen Säure, ist das tellurige Sulfid, welches durch Zersetzung von telluriger Säure mit Schwefelwasserstoffgas entsteht. Man erhält einen anfänglich hellbraunen, nachher allmählig dunkler braun, fast schwarz werdenden Niederschlag. Im trocknen Zustand ist es pulverförmig. Beim Erhitzen schmilzt es nicht vollständig; es erweicht nur und wird blasig, und beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich; es sublimirt sich ein röthlicher Schwefel, welcher durch mit verflüchtigtes Tellur nach und nach schwarz wird, und es bleibt zuletzt nur Tellur zurück. Enthielt das Schwefeltellur ein anderes Schwefelmetall, so geht auch der Schwefel des letztern weg, indem er vom Tellur ausgetrieben wird. Das tellurige Sulfid löst sich in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat auf und färbt sie dunkelgelb. Von kaustischem Ammoniak wird es nur aufgelöst, wenn es noch feucht, und das Alkali sehr concentrirt ist; von verdünntem Ammoniak wird es fast nicht angegriffen. Wird es mit Wasserstoffsulfidsalzen gekocht, so werden diese zersetzt, indem das Wasserstoffsulfid ausgetrieben wird. Die Auflösungen enthalten eigenthümliche Schwefelsalze, die Sulfotellurite. Der Luft ausgesetzt, oxydirt sich die Schwe-

felbase, und das Sulfid setzt sich auf der Oberfläche in Gestalt einer immer dicker werdenden grauen, metallischen Haut ab. Sie ist nicht krystallinisch und leitet nicht die Elektricität nach dem Trocknen. — Das tellurige Sulfid besteht aus 1 Atom Tellur und 2 At. Schwefel, $\dot{T}\dot{e}$, sein At. wiegt 1204,44, und es enthält 66,6 Procent Tellur und 33,4 Schwefel.

Vermischt man eine Auflösung von telluriger Säure mit einer Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium, so bildet sich ein dunkelgelber Niederschlag, welcher eine höhere Schwefelungsstufe des Tellurs zu sein scheint. Allein nach wenigen Augenblicken wird er, ganz so wie das rothe Schwefelblei, schwarz, indem er sich in ein Gemenge von tellurigem Sulfid und Schwefel zersetzt.

b) Tellursulfid. Es entsteht, wenn in eine verdünnte Auflösung von Tellursäure ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Die Flüssigkeit verändert sich anfänglich nicht, lässt man sie aber in einer verschlossnen Flasche an einer warmen Stelle stehen, so wird sie nach einer Weile klar braun, und zuletzt überkleidet sich die innere Fläche der Flasche mit einer metallglänzenden Rinde von Tellursulfid, von welchem die Flüssigkeit klar und farblos abgegossen werden kann. Es lässt sich leicht in zusammenhängenden Flittern ablösen. Es ist nicht weiter untersucht.

Tellurbasen und Telluride. Das Tellur vereinigt sich leicht mit den anderen Metallen; es verhält sich in dieser Hinsicht ganz wie der Schwefel. Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit Tellur sind Tellurbasen (Tellurete), die der elektronegativen sind Telluride. Beide Arten vereinigen sich unter einander, und daraus entspringt eine eigne Klasse von Salzen, *die Tellursalze.* In den siebenbürgischen Goldgruben kommen einige Verbindungen der Art natürlich vor, nämlich die von Goldtellurid mit Tellursilber und Tellurblei.

Tellurkalium. Nach Davy vereinigen sich Kalium und Tellur unter Feuererscheinung. Er erhielt dieselbe Verbindung durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 100 Th. telluriger Säure, 20 Th. Kali und 10 Th. Kohle in einer Glasretorte. Die Reduction ging ebenfalls unter Feuererscheinung vor sich, noch ehe die Retorte bis zum Glühen erhitzt worden war. Die Verbindung schmilzt nicht unter

der Glühhitze. Bei richtigem Verhältniss der Bestandtheile löst sie sich vollständig, und ohne Gasentwickelung, mit dunkelpurpurrother Farbe in Wasser auf. Bei geringerem Tellurgehalt ist sie grau und löst sich unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas in Wasser auf. In Berührung mit der Luft bedeckt sich diese Auflösung nach wenigen Minuten mit einem dünnen metallischen Häutchen von Tellur, dessen Menge stets zunimmt, bis zuletzt alles Tellur abgeschieden ist. Chlorwasserstoffsäure entwickelt mit dieser Auflösung unter Aufbrausen Tellurwasserstoffgas. Die Eigenschaften der eigentlichen Tellurbasen $\dot{K}$, $\dot{N}a$, $\dot{N}H^4$ etc. sind noch nicht untersucht. Ohne Anwendung der Alkalimetalle in metallischem Zustand, möchten sie auf trocknem Wege nur schwer hervorzubringen sein; am besten erhält man sie auf nassem Wege durch Sättigung der Sauerstoffbase mit Tellurwasserstoff und nachherige Hinzufügung einer kleinen Menge vom Hydrat dieser Base. Die Verbindung, die durch Erhitzen von Tellur mit Alkali und Kohlenpulver so leicht entsteht, ist ein Supertelluretum, welches auf 1 Atom Radikal 4 At. Tellur zu enthalten, und den, vorzugsweise so leicht sich bildenden, vierfach tellurigsauren und tellursauren Salzen zu entsprechen scheint. — Schmilzt man Tellur mit wasserfreiem Kaliumeisencyanür, so erhält man eine homogene graue Masse; bei Behandlung mit Wasser löst sich das Cyanür auf und das Tellur bleibt als graues Pulver zurück.

Telluraluminium. Man erhält es, nach Wöhler, durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Aluminium. Die Vereinigung geht mit solcher Heftigkeit vor sich, dass, wenn man beide Körper in Pulverform mit einander erhitzt, die ganze Masse in Folge der heftigen Feuerentwickelung wie ein Schuss aus dem Gefäss herausgeschleudert wird. Am besten ist es daher, das Tellur in Stücken anzuwenden. Das Telluraluminium ist eine schwarze, metallische, zusammengesinterte, spröde Masse. Es riecht stark nach Tellurwasserstoff und entwickelt dieses Gas mit Heftigkeit, so wie man es in Wasser wirft. Auf Papier gelegt, beschlägt es dieses bald, in Folge der Zersetzung des sich entwickelnden Tellurwasserstoffs, mit einem metallisch glänzenden, auswendig braunen Anflug von metallischem Tellur, der jedes Stückchen der Verbindung in Gestalt eines Ringes umgiebt.

Tellurberyllium. Die Bildung geht ohne Feuererscheinung vor sich; es ist ein graues Pulver, welches in der Luft nach Tellurwasserstoff riecht, und in reinem Wasser dieses Gas mit Heftigkeit entwickelt.

Selentellur. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Selen; die Vereinigung geschieht ohne Feuerentwickelung. Die Verbindung ist metallisch glänzend, sehr schmelzbar, flüchtig, und kann überdestillirt werden. An der Luft erhitzt, oxydirt sie sich und verwandelt sich in farblose, klare Tropfen, die eine Verbindung von seleniger Säure mit telluriger Säure zu sein scheinen.

3. Arsenik. (*Arsenicum.*)

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor; man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus einigen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wusste, dass weisses Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weisses Arsenik (arsenige Säure) mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt, und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefässes, und bildet eine stahlgraue, metallglänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weisses Arsenik mit 3 Theilen schwarzem Fluss mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dass der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt, und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine

krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgelöst werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten, wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches zuweilen unter dem Namen Scherbenkobalt im Handel vorkommt, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der grösste Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arsenikeisen und Arseniknickel zurückbleiben. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist im reinen Zustande 5,70. Erhitzt man das Arsenik bis zum Glühen in einer damit angefüllten Porzellanretorte, so findet man es, nach der Beobachtung von Guibourt, nach dem Erkalten viel glänzender, und sein spec. Gewicht bis auf 5,959 gestiegen. Bei $+180^{\circ}$ fängt es an, sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schiesst bei ihrer Condensation in unregelmässigen und schwer zu bestimmenden Krystallen an. Man giebt an, es könne unter starkem Druck geschmolzen, und, einmal flüssig gemacht, in Formen ausgegossen werden, eine Angabe, die wohl auf einem Irrthume beruht. Es ist sehr spröde und lässt sich sehr leicht pulvern. In der Luft läuft seine Oberfläche schwarz an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit chlorsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äusserst gewaltsam verpufft. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenige Säure verwandelt.

Das Atom des Arseniks wiegt 470,042; gleich dem Phosphor hat es aber grosse Neigung, sich mit anderen Körpern zu Doppelatomen zu verbinden. Sein Doppelatom wiegt 940,084 und wird mit $\dot{A}s$ bezeichnet.

Das Arsenik hat 3 bekannte Oxydationsstufen, das Suboxyd, die arsenige Säure und die Arseniksäure.

1. *Arseniksuboxyd;* es entsteht durch Oxydation des Arseniks in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Metall

läuft dabei zuweilen nur an der Oberfläche schwarz an, zuweilen zerfällt es zu einem schwarzen Pulver. Das Metall hat zuweilen diese Neigung in so hohem Grade, dass es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Oefters habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, dass es sich in offenen Gefässen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Arseniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagen im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenige Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergiesst man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenige Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arsenik-suboxyds ist noch nicht bekannt.

2. *Arsenige Säure* (weisser Arsenik). Als secundäres Erzeugniss kommt sie, wiewohl selten, im Mineralreich vor. Auf den Blaufarbewerken wird sie bei der Röstung der arsenikhaltigen Kobalterze in grosser Menge als Nebenprodukt gewonnen. Der bei dieser Operation aufsteigende Rauch wird durch lange Kanäle (Giftfänge) geleitet, in denen sich die arsenige Säure pulverförmig verdichtet. Dieses sogenannte Giftmehl wird gesammelt, und in eisernen Gefässen einer reinigenden Sublimation unterworfen. Hierdurch wird es in Gestalt einer glasigen Masse erhalten, und als sogenanntes weisses Arsenikglas in den Handel gegeben. In dieser Form bildet die arsenige Säure schwere, milchweisse Stücke von glasigem Bruch. Sie hat einen herben und etwas scharfen, hintennach süsslichen Geschmack. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchsgeruch gehört bloss dem metallischen Arsenik an und wird durch Erhitzen von brennbaren Stoffen mit arseniger Säure leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht verschlossenen Gefässen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 spec. Gewicht, welches in trockner Luft unverändert bleibt, in feuchter Luft aber allmählig wieder weiss und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefässen erhitzt, wird sie weich und fängt an, sich zu verflüchtigen. Unter fortwähren-

der Hitze sublimirt sie sich als ein weisses Pulver, welchem man, indem man es bei einer mässigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenige Säure in geräumigen Gefässen langsam sublimirt, so condensirt sich ihr Gas immer in Krystallen, deren Form ein reguläres Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Unter der beim Rösten der Kobalterze sublimirten, krystallisirten arsenigen Säure findet man indessen zuweilen eine Art, deren Krystallform, nach der Beobachtung von Wöhler, nicht auf das Octaëder zurückführbar ist, und die also, ähnlich dem Verhältniss wie beim Schwefel, arsenige Säure in einer dimorphen Modification ist. Dieselbe bildet dünne, durchsichtige, perlmutterglänzende, sechsseitige Tafeln; sie sind biegsam und in der Richtung der beiden vorherrschenden grösseren Flächen spaltbar. Wodurch die arsenige Säure zur Annahme dieser anderen Form bestimmt wird, ist nicht bekannt. Werden diese Krystalle von Neuem sublimirt, so nehmen sie wieder die octaëdrische Form an.

Die arsenige Säure wird von Wasser nur schwierig und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser aufgelöst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Auflösung von arseniger Säure sehr bedeutend abdampfen, ohne dass die Säure abgeschieden wird. Wenn sie zu krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen $\frac{1}{12}$ oder $\frac{1}{13}$ ihres Gewichts arsenige Säure. Buchholz hat gefunden, dass 1 Theil arsenige Säure bei + 100° $12\frac{1}{3}$ Th. Wasser, bei + 60° 22 Theile, bei + 18° 50 Theile und bei + 10° 66,6 Theile sättigt. Nach Fischer soll die arsenige Säure niemals vollständig von Wasser aufgelöst werden, selbst wenn man weniger Säure nimmt, als das Wasser auflösen kann. Uebergiesst man 1 Th. arsenige Säure mit 80 Th. Wasser, so soll dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur doch nur so viel auflösen können, dass die Auflösung nachher nur $\frac{1}{90}$ arseniger Säure enthält; bei 160 Th. Wasser nur $\frac{1}{180}$, bei 240 Th. Wasser nur $\frac{1}{280}$, bei 1000 Th. Wasser nur $\frac{1}{1200}$ etc. Die aus der Auflösung krystallisirende Säure nimmt

die Form von regulären Octaëdern an, die kein Wasser enthalten.

Die im Handel in glasigen Stücken vorkommende arsenige Säure ist äusserlich gewöhnlich milchweiss, undurchsichtig, im Innern aber öfters noch vollkommen durchsichtig. Unmittelbar nach der Sublimation ist sie durch ihre ganze Masse durchsichtig, wird aber nachher von Aussen nach Innen allmählig milchweiss. Man kennt noch nicht mit Gewissheit die Ursache dieser Veränderung. Nach Versuchen von Krüger rührt das Undurchsichtigwerden von Wasser her, welches sie aus der Luft aufnimmt; allein die Gewichtszunahme ist dabei so gering, dass diese Erklärung nicht zulässig ist. Nach Guibourt hat die Erscheinung einen anderen Grund. Nach seinen Wägungen hat die durchsichtige glasige arsenige Säure 3,7385 spec. Gewicht, während das oben angegebene Gewicht 3,699 der weiss und undurchsichtig gewordenen angehört. Letztere ist in Wasser viel löslicher als erstere. 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,96 glasige, und 1,25 undurchsichtig gewordene arsenige Säure auf; 100 Th. kochendes Wasser lösen von jener 9,68, und von dieser 11,47; und wenn die Temperatur der Auflösungen bis auf + 15° gesunken ist, so behält die mit glasiger Säure gemachte Auflösung 1,78, und die mit undurchsichtiger gemachte 2,9 zurück. Die Auflösung der glasigen Säure röthet das Lackmuspapier; die der milchig gewordenen Säure dagegen scheint eher alkalisch zu reagiren. Giesst man kaustisches Ammoniak auf pulverförmige glasige arsenige Säure, so erwärmt es sich ein wenig damit, Wasser nimmt aber nachher alles Ammoniak weg, so dass Kali nachher aus solcher arsenigen Säure keine Spur Ammoniak entwickelt. Das ausgewaschene Pulver besitzt aber nachher alle Eigenschaften der milchig gewordenen Säure. Diese Verschiedenheiten scheinen auf zwei isomerische Zustände bei der arsenigen Säure zu deuten, von denen jedoch noch nicht bekannt ist, ob sie auch in die, im Allgemeinen wenig bekannten Verbindungen mit Salzbasen übergehen können. Auch weiss man nicht, in wiefern die oben erwähnte Dimorphie mit diesen ungleichen Zuständen im Zusammenhang steht.

Die arsenige Säure besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 3 Atomen Sauerstoff, Äs, ihr Atom wiegt 1240,084, und enthält 75,81 Procent Arsenik und 24,19 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist gleich $\frac{2}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 16,12. In vielen Fällen bildet sie auch Salze, in welchen ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 8,06 ist, welche Salze aber, obgleich sie nicht sauer sind, den Salzen mit überschüssiger Säure entsprechen.

Von verschiedenen Säuren kann die arsenige Säure aufgelöst werden, ohne dass diese Verbindungen desswegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich muss jedoch anführen, dass die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenige Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Indessen kann sie doch in die Zusammensetzung gewisser Doppelsalze eingehen, in der Art, dass sie darin die Rolle einer Basis spielt. Wird trocknes essigsaures Kali mit gleichen Theilen arseniger Säure destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arseniger Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so grosser Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, dass sie sich erhitzt und endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arseniger Säure ausstösst.

Die arsenige Säure wird in Gewerben und Künsten sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Fabrikation des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzneimittel und zur Bereitung von Operment und Scheele'schem Grün. Der Handel mit arseniger Säure ist immer unter sehr strenge Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt, diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, dass sie für ihre Gewerbe unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Fall ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

3. *Arseniksäure.* Sie ist von Scheele entdeckt worden. Man erhält sie, wenn 8 Th. arsenige Säure mit 2 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1,2 spec. Gewicht

gekocht werden, indem man allmählig in kleinen Portionen 24 Theile Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht zusetzt. Das Gemenge wird in einer Glasretorte bis zur Consistenz von Syrup abdestillirt. Die Säure wird hierauf in einen Platintiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher sie lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Die so erhaltene Säure ist milchweiss und ist nun wasserfreie Arseniksäure. Sie hat dieselbe Eigenschaft wie die wasserfreie Phosphorsäure, sich beim Uebergiessen mit Wasser nur theilweise aufzulösen und ein weisses Pulver unaufgelöst zu lassen, welches sich aber nach längerer Einwirkung des Wassers, zumal bei öfterem Umschütteln der Flüssigkeit, ohne Rückstand auflöst. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt, und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arseniger Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unaufgelöst zurücklässt. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenige Säure verwandelt, welche sich verflüchtigen.

Die Arseniksäure trocknet beim Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Lässt man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlich's Versuchen, bei einem gewissen Punkt, grosse Krystalle, die noch leichter als Chlorcalcium zerfliessen. Dampft man eine Auflösung von Arseniksäure so weit ab, bis sich bei $+130^{0}$ Säure in fester Gestalt abzusetzen anfängt, so erhält man, nach Vogel, eine dicke Flüssigkeit von 2,55 spec. Gewicht, welche 0,71 Säure enthält, und die bis zu -26^{0} abgekühlt werden kann, ohne etwas abzusetzen. An der Luft zieht sie Wasser an, bis ihr spec. Gewicht auf 1,935 gesunken ist.

Die Arseniksäure ist eine der stärkeren Säuren; mit Hülfe der Wärme treibt sie alle flüchtigen Säuren aus. Sie besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 5 Atomen Sauerstoff, $\ddot{A}s$, ihr Atom wiegt 1440,084, und enthält 65,28 Procent Arsenik und 34,72 Procent Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{2}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 13,888.

Mitscherlich hat gezeigt, dass Arseniksäure und Phosphorsäure miteinander ein ähnliches Verhältniss darbieten,

wie Selensäure und Schwefelsäure. Mit denselben Basen gesättigt, geben diese gleichkrystallisirende oder isomorphe Salze. Genau so verhalten sich die beiden ersteren Säuren, und gerade diese Erscheinung war es, wodurch Mitscherlich auf die für die chemische Theorie so wichtige Lehre von der Isomorphie ähnlich zusammengesetzter Körper geleitet wurde.

Arsenikwasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen.

1. Wasserstoffarsenik. Nach H. Davy's Angabe soll man diese Verbindung erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers vermittelst Elektricität Arsenik als negativen Leiter anwendet. Statt frei zu werden, verbindet sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Arsenik, und die Verbindung löst sich in kastanienbraunen Flocken vom Metall ab. Soubeiran konnte sie auf diesem Wege nicht hervorbringen. Gay-Lussac und Thénard haben gezeigt, dass man sie in Menge erhält bei Auflösung von Arsenikkalium in Wasser, analog der schon oben erwähnten Bildung des festen Wasserstoffphosphors bei Auflösung von Phosphorkalium in Wasser. Auch hatte man angegeben, dass diese Verbindung durch Zersetzung des Arsenikwasserstoffgases durch Chlor oder durch atmosphärische Luft erhalten werde; dabei entsteht zwar ein solcher kastanienbrauner Niederschlag, er ist aber nur fein vertheiltes Arsenik ohne Wasserstoff. Das Wasserstoffarsenik kann, ohne Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Es kann in Stickgas bis zum dunkeln Glühen erhitzt werden, ohne Zersetzung. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu arseniger Säure und Wasser. Als wahrscheinliche Zusammensetzung dieser Verbindung giebt Soubeiran 1 Atom Arsenik und 2 At. Wasserstoff an; aber die Versuche, aus welchen er dieses Resultat gezogen hat, lassen viel zu wünschen übrig.

2. Arsenikwasserstoffgas. Es ist von Scheele entdeckt worden. Um dieses Gas darzustellen, macht man sich zuerst, nach Soubeiran's Vorschrift, Arsenikzink, indem man gleiche Theile fein granulirtes Zink und gestossenes Arsenik in einer thönernen Retorte erhitzt, bei deren Vereinigung so viel Wärme entwickelt wird, dass die Masse

schmilzt. Man zerschlägt die Retorte und reibt die herausgenommene Masse zu feinem Pulver, welches man, um damit Arsenikwasserstoffgas zu entwickeln, in einem Gasentwickelungsapparat mit Schwefelsäure übergiesst, die mit ihrem 3fachen Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Das auf diese Weise entwickelte Gas ist rein und enthält kein freies Wasserstoffgas. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Th. metallischem Arsenik zu schmelzen, diese Verbindung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergiessen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen saurem weinsauren Kali und 1 Th. arseniger Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen lässt. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, mit Wasser übergossen, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man muss ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trocknen Gläsern aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas durch diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit ausgekochtem Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas nach und nach entwickelt, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, dass das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff verbunden sein könne, aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, dass man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, mit Arsenikwasserstoffgas verschiedene Quantitäten reinen Wasserstoffs gemengt, erhalten hat, welches letztere immer entstehen muss, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht.

Das Arsenikwasserstoffgas ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent, aber bei einer Kälte von 40 Graden wird es zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefässen aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung. Sein Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Das spec. Gewicht des reinen Gases ist nach Dumas 2,695; so

wie es aus arsenikhaltigem Zinn entwickelt wird, hat es 0,5 spec. Gewicht. Es ist sehr giftig und tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn es weniger als $\frac{1}{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefässen man oft bei den Versuchen nicht verhindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorbirt. Luftfreies Wasser löst $\frac{1}{5}$ seines Volumens davon auf, aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält, aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach grösstentheils in metallischem Zustande ab, und es bleibt endlich reines Wasserstoffgas zurück, wenn es anfänglich dem Gase beigemengt war. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper entzündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge zu entzünden. Wenn man in diesem Gase Schwefel, Phosphor, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die blosse Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend sein, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber Chlorgas einlässt, so entzündet sich jede hineinkommende Gasblase, es bildet sich Chlor-

wasserstoffsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher fein vertheiltes reducirtes Arsenik ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguss von Galläpfeln, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelalkalien verändert. Sie wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, wässrigem Chlor und kochendheisser Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenige Säure oder Arseniksäure. Von Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenige Säure niedergeschlagen. Nach Soubeiran zersetzt dieses Gas auf nassem Wege nicht die Salze solcher Metalle, welche von Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst werden. Aus den Auflösungen der edlen Metalle, z. B. von Silber und Gold, wird das Metall gefällt, indem sich sowohl Arsenik als Wasserstoff oxydiren und auflösen. In den Auflösungen der unedlen Metalle dagegen wird nur der Wasserstoff oxydirt, und das Arsenik schlägt sich mit dem vom Wasserstoff reducirten Metall nieder. Zur Prüfung der Reinheit des Gases nimmt man am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Enthält das Gas Wasserstoffgas eingemengt, so bleibt dieses unabsorbirt zurück. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich ferner Quecksilberchlorid (Sublimat) aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $\frac{1}{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, so scheidet sich sogleich ein Häutchen von arseniger Säure, mit Quecksilberchlorür vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welche allmählig dunkler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleiben die mit dem Arsenikwasserstoffgas vermengt gewesenen fremden Gase zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenige Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen

ist; war aber dieses nicht der Fall, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgam von Quecksilber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist.

Das Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und grössere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Oel wird dick, milchig, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weisser Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

Das Arsenikwasserstoffgas besteht aus 1 Atom Arsenik und 3 At. Wasserstoff, AsH^3, und enthält 98,05 Procent Arsenik und 1,95 Procent Wasserstoff.

Verbindungen des Schwefels mit Arsenik. Das Arsenik kann, so wie das Selen und der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunklere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver, als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik er enthält, um so schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemisch, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Diess beweist nicht, dass Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur, dass alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon fünf bestimmte Verbindungen, nämlich:

1. *Schwarzes Schwefelarsenik*, welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas in's Bräunliche ziehende, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen Bleisuperoxyd. In Destillationsgefässen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhn-

liches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht in der Luft, es entzündet sich aber leicht bei einem Wärmegrad, der noch nicht bis $+100^{0}$ geht. Es besteht aus 1 Atom Schwefel und 6 Doppelatomen Arsenik, $\dot{A}s^{6}S$, und enthält 96,56 Procent Arsenik und 3,44 Procent Schwefel.

2. *Unterarseniges Sulfid.* Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arseniger Säure, die in Ueberschuss zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen wird. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreiche krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Es besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 2 Atomen Schwefel, $\ddot{A}s$, sein At. wiegt 1392,414 und es enthält 70,03 Procent Arsenik und 29,97 Procent Schwefel. Es verbindet sich mit Schwefelbasen zu eignen Schwefelsalzen, die in Wasser gewöhnlich schwerlöslich sind. Seine Sättigungscapacität ist gleich der Hälfte seines Schwefelgehalts. Das Realgar wird zur Bereitung des sogenannten indischen Weiss-Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein inniges Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar entzündet wird. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farbenlos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches auf der See in einem Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater Feuer von ungewöhnlichem Glanz hervorzubringen.

3. *Arseniges Sulfid* (*Auripigment*) wird erhalten wenn eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citrongelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und von Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefässen erhitzt, schmilzt es erst und wird darauf sublimirt. Wird es in offenen Gefässen erhitzt, so brennt es mit einer blassblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch nach schwefliger Säure und weissem Rauch.

In

In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenige Säure, die auf Kosten der im Gefässe befindlichen Luft gebildet wird. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen der vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gebildete arsenige Sulfid ist in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich. Diese Lösung erhält man am besten, wenn man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Wird dagegen der Flüssigkeit zuvor Chlorwasserstoffsäure zugemischt, so bleibt das Sulfid nicht aufgelöst und ein bereits aufgelöstes kann dadurch gefällt werden, besonders wenn man die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirt.

Das arsenige Sulfid gehört zu den stärkeren Sulfiden; es absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich damit in ein blassgelbes Pulver; es wird von allen alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst und treibt mit Hülfe der Wärme aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus, indem sich eine Auflösung von arsenigsaurem Kali und Sulfarsenit von Kalium bildet, wie ich bei den Schwefelsalzen noch näher auseinanderzusetzen Gelegenheit haben werde. — Das arsenige Sulfid besteht aus einem Doppelatom Arsenik und 3 At. Schwefel, $\dddot{As}$, sein At. wiegt 1543,579 und enthält 60,90 Procent Arsenik und 39,10 Procent Schwefel; seine Sättigungscapacität ist $\frac{2}{3}$ von seinem Schwefelgehalt.

4. *Arseniksulfid.* Man erhält es durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arseniksäure mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von arseniksaurem Kali mittelst dieses Gases, und durch Fällung des dabei gebildeten Schwefelsalzes mit Chlorwasserstoffsäure. Man erhält einen, der vorhergehenden Schwefelungsstufe so ähnlichen Niederschlag, dass er dem Ansehen nach nicht davon unterschieden werden kann, ausser etwa durch eine etwas hellere Farbe. Es schmilzt viel schwerer als Schwefel, und erhält nachher eine dunklere, röthliche Farbe. Es sublimirt sich unverändert zu einer zähe fliessenden, rothbraunen, nicht im Mindesten krystallinischen Masse, welche, erkaltet, durchsichtig und schwach gelbroth

ist. Wird es vor dem Schmelzen mit Alkohol gekocht, so löst dieser Schwefel daraus auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt, und das Schwefelarsenik bekommt eine tiefere Farbe. Noch nass auf ein Lackmuspapier gelegt, gegen welches man den Dampf von kochendem Wasser strömen lässt, röthet es das Papier; oder mit Lackmusinfusion gekocht, wird diese roth, geht aber beim Erkalten meist wieder in Blau zurück. Es wird leicht von den Hydraten der Alkalien, von concentrirtem, kaustischem Ammoniak (verdünntes hinterlässt Schwefel) und von den Hydraten der alkalischen Erden aufgelöst; aus den Wasserstoffsulfidsalzen treibt es den Schwefelwasserstoff mit Aufbrausen aus, und aus sowohl neutralen als zweifach kohlensauren Salzen treibt es die Kohlensäure im Kochen aus, und um so leichter, je concentrirter die Auflösung ist. Es besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 5 At. Schwefel, $\dddot{As}$, sein Atom wiegt 1945,909, und enthält 48,3 Procent Arsenik und 51,7 Procent Schwefel; seine Sättigungscapacität ist $\frac{2}{5}$ und vorzugsweise $\frac{3}{5}$ von seinem Schwefelgehalt.

5. *Arsenikübersulfid.* Diese höchste Schwefelungsstufe des Arseniks entsteht durch Fällung einer neutralen Auflösung von Arseniksulfid - Schwefelkalium oder Schwefelnatrium mit Alkohol und Abdestillation der Hälfte oder höchstens $\frac{2}{3}$ des Alkohols von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit, wo sich bei der langsamen Abkühlung Gruppen von gelben, glänzenden Krystallschuppen absetzen, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr gering ist. Diese Krystallschuppen enthalten immer zugleich kleine Mengen von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Sie schmelzen fast eben so leicht wie Schwefel. Aus der übrigen Flüssigkeit setzt sich oft beim langsamen Abdampfen eine niedrigere Schwefelungsstufe des Arseniks mit rother Farbe ab. — Diese höchste Schwefelungsstufe des Arseniks enthält 26,61 Procent Arsenik und 79,39 Procent Schwefel, was anzuzeigen scheint, dass darin ein einfaches Arsenikatom mit 9 At. Schwefel verbunden ist, AsS^9 *).

*) Es möchte hier eine passende Stelle sein, zu erinnern, wie nothwendig es ist, über die Feststellung einer besseren deutschen Nomenclatur für die elektronegativen Schwefelverbindungen und die Schwefelsalze übereinzukommen. Im Schwedischen ist diese No-

Phosphorarsenik. Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Chlorarsenik. Wird metallisches Arsenik mit Queck-

---

menclatur ganz einfach und consequent nach der der Sauerstoffverbindungen gebildet. Der Sauerstoff heisst Syre, eine Sauerstoffsäure Syra, eine elektronegative Schwefelverbindung Svafla; z. B. Arseniksyra, Arseniksäure, Arseniksvafla, das der Arseniksäure entsprechende Schwefelarsenik. Arseniksaures Kali heisst arseniksyrad Kali; das entsprechende Schwefelsalz arseniksvaflad Svafelkalium. Die Schwefelwasserstoffsäure heisst Vätesvafla, der Schwefelkohlenstoff Kolsvafla, und ihre Schwefelsalze vätesvaflade und kolsvaflade Salter. Analog sind die Namen der entsprechenden Selen- und Tellur-Verbindungen. Die dem Worte Säure analoge Uebersetzung von Svafla wäre Schwefle, also z. B. Arsenikschwefle, Wasserstoffschwefle etc., ferner arsenikschwefles Kalium (statt Schwefelkalium), wasserstoffschwefle, kohlenschwefle Salze etc. — Wiewohl die aus der Entdeckung der Schwefelsalze hervorgegangenen neuen Ansichten die Bildung neuer Namen der Art rechtfertigen könnten, wie ungewohnt sie auch anfangs dem Ohre klingen würden, so mochte ich es doch nicht, ohne eine allgemeine Uebereinkunft, versuchen, von solcher Nomenclatur in diesem Werke Anwendung zu machen, und habe daher, als vorläufige Aushülfe, die Namen der elektronegativen Schwefelverbindungen in der Art gebildet, wie die obigen Namen für die Schwefelungsstufen des Arseniks, und die schon an mehreren Stellen im Vorhergehenden vorkommenden Namen ähnlicher Körper zeigen; demzufolge also das Wort Sulfid, wie schon Th. I. p. 212. festgestellt wurde, eine elektronegative Schwefelverbindung, und Sulfuret eine Schwefelbase bezeichnet. Die Namen der Schwefelsalze dagegen werde ich vorläufig ganz nach der lateinischen Nomenclatur bilden, nach folgenden Beispielen: Sulfarseniat von Kalium *), Sulfarsenit von Ammonium **), Hyposulfarsenit von Blei ***). — Sulfhydrat von Ammonium (Hydrothionammoniak), Sulfocarbonat von Natrium ****). — Nur dann, wenn ein Metall mehrere Schwefelbasen bildet, wird es nöthig, im Namen der letzteren das Wort Sulfuret anzuwenden, wie z. B. Sulfarseniat von Eisensulfuret, oder von Eisensesquisulfuret; Sulfantimoniat von Kupfersulfuret, oder von Kupferbisulfuret. — Alles dasselbe gilt für die entsprechenden Selen- und Tellur-Verbindungen.

---

*) $\acute{K}^2 \overset{\prime\prime\prime}{\underline{\overset{\prime\prime}{A}}}s$. **) $2\acute{N}H^4 \lrcorner \overset{\prime\prime\prime}{\underline{A}}s$. ***) $\acute{P}b\overset{\prime\prime}{\underline{A}}s$. ****) $\acute{N}a\overset{\prime\prime}{C}$.

silberchlorür vermischt und destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes, in dünnen Lagen braun oder brandgelb durchscheinendes Sublimat, und in der Retorte bleibt ein Arsenikamalgam. Das Sublimat besteht aus Quecksilberchlorür und Arsenikchlorür. In Wasser ist es unauflöslich. Kaustisches Kali löst arsenige Säure daraus auf, unter Bildung von Chlorkalium und Arsenikamalgam. Es enthält weniger Chlor, als dem Sauerstoffgehalte in der arsenigen Säure proportional ist.

Arseniksuperchlorür. Es entsteht bei der bei gewöhnlicher Temperatur von selbst eintretenden Verbrennung von Arsenik in Chlorgas. Man erhält es ferner durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Arsenik mit 6 Th. Quecksilberchlorid, oder nach L. Gmelin durch Destillation von arseniger Säure mit Kochsalz und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure. Es destillirt als eine farblose, ölartige, sehr schwere Flüssigkeit über. Es raucht an der Luft, erstarrt noch nicht bei — 29° und siedet bei 132°. In seiner Zusammensetzung ist es der arsenigen Säure proportional, es besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 3 Doppelatomen Chlor, $As\dot{C}l^3$. Von Wasser wird es in arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Mit Hülfe von Wärme löst es sowohl Schwefel als Phosphor auf, welche sich jedoch beim Abkühlen wieder ausscheiden. Es absorbirt sein 10faches Volumen Chlorkohlenoxydgas, welches jedoch durch Zusatz von Wasser wieder entbunden wird. Es verbindet sich mit Terpenthinöl, Baumöl und Colophonium. — Es ist nicht bekannt, ob es ein der Arseniksäure proportionales Arseniksuperchlorid gebe; durch Destillation von Kochsalz mit arseniksaurem Kali und Schwefelsäure ist es nicht zu erhalten.

Arseniksuperbromür. Arsenik und Brom, in Berührung gebracht, vereinigen sich, nach den Versuchen von Serullas, unter Feuerentwickelung. Man wirft nach und nach pulverförmiges Arsenik in Brom und wenn bei neuem Zusatz keine Entzündung mehr eintritt, wird die Masse destillirt. Das Bromür geht als eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über und krystallisirt in der Vorlage. Unter + 20° ist es starr, zwischen + 20° und 25° wird es flüssig. Bei + 220° siedet es. Bei Abkühlung seines Gases krystallisirt es in langen Prismen. Es raucht wenig an der Luft, zieht aber

Feuchtigkeit daraus an. Von vielem Wasser wird es in arsenige Säure, die sich absetzt, und in aufgelöst bleibende Bromwasserstoffsäure zersetzt. Zusammensetzung $= AsBr^3$.

Arseniksuperjodür. Um diese Verbindung darzustellen, digerirt man, nach Plisson, 3 Th. fein gepulvertes Arsenik mit 10 Th. Jod und 100 Th. Wasser, so lange als noch Jod zu riechen ist. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird abgedampft; bei einer gewissen Concentration erhält man rothe Krystalle von Arseniksuperjodür. Um es wasserfrei zu erhalten, muss man bis zur Trockne verdunsten und die Masse bis zum Schmelzen erhitzen. Nach dem Erkalten ist es schön ziegelroth und im Bruch krystallinisch. Es lässt sich grossentheils ohne Zersetzung sublimiren. Es kann sich mit einer noch grösseren, noch nicht bestimmten Menge Jods verbinden. Von vielem Wasser wird es ohne Rückstand aufgelöst; lässt man es aber mit wenigem Wasser digeriren, so wird es zersetzt. Es bildet sich dann Jodwasserstoffsäure, die sich auflöst, und es scheiden sich weisse Krystallschuppen ab, die, nach Plisson, aus veränderlichen Proportionen arseniger Säure, Arseniksuperjodür und Wasser bestehen. Gelinde erhitzt, verliert diese Verbindung das Wasser und wird gelb; bei höherer Temperatur sublimirt sich zuerst Jodarsenik und darauf arsenige Säure.

Arseniksuperfluorür. Es wird erhalten, wenn ein Gemenge von Flussspath, arseniger Säure und Schwefelsäure destillirt wird, wobei eine farblose, rauchende Flüssigkeit übergeht, welche sich mit Wasser in Arsenik-Fluorwasserstoffsäure und arsenige Säure zersetzt. Von Glas wird sie vollkommen zersetzt, es entweicht Fluorkieselgas und arsenige Säure bleibt zurück. Ihr spec. Gewicht ist, nach Unverdorben, welcher diese Verbindung zuerst untersuchte, 2,73.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selen aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig, als jeder ihrer Bestandtheile, wesshalb der Ueberschuss des einen oder des anderen durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es in's Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik im Maximum zu sein scheint; das Rückständige fliesst nachher bei fortgesetztem gelinden

Glühen ohne Aufwallung. In voller Weissglühhitze destillirt auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich in's Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Arsenikmetalle. Das Arsenik vereinigt sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden, in Verbindung damit, spröde und die schwerschmelzbaren leichtflüssiger.

Arsenikkalium und *Arseniknatrium.* Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, wird sie zersetzt, das Kalium oder Natrium wird zu Alkali oxydirt, es entwickelt sich Arsenikwasserstoffgas und Arsenik scheidet sich in braunen Flocken ab.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zu Säure oxydirt und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äusserlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun und in ihrem Innern schwarz. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sie nicht Arsenikkali ist, sondern ein Gemenge von arseniksaurem Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt während einiger Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann aus einem Gemenge von Kali und arseniksaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung jenes Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Plagen starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, dass man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali darum keinen Arsenikwasserstoff erhalte, weil die Temperatur so hoch sei, dass dieses Gas zersetzt werde. Gay-Lussac fand, dass, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu

andern Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali gebrannt wird. Die neusten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von Soubeiran. Die Resultate seiner Versuche bringen diese Verhältnisse mit dem, was wir schon früher wussten, in besseren Einklang. Wird Arsenik mit geschmolzenem und wasserhaltigem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich theils arsenigsaures Kali, indem Wasser zersetzt wird, und theils arsenikfreies Wasserstoffgas, wie Gehlen fand. Die Masse ist, wenn die Gasentwickelung aufhört, braun, und das Braune ist Arsenikkalium, welches beim Aufgiessen von Wasser eine Entwickelung von Arsenikwasserstoff veranlasst. Die Zersetzung hat demnach einem Theil nach darin bestanden, dass das Arsenik, gleich Schwefel, Chlor u. a., arsenigsaures Kali und Arsenikkalium gebildet hat. Wenn man, nach aufgehörter Wasserstoffgas-Entwikkelung, die Masse bis zum vollen Glühen erhitzt, so geht die Zersetzung auf letztere Weise noch weiter, das arsenigsaure Kali verwandelt sich in arseniksaures, und es wird Arsenik theils frei und sublimirt, theils wirkt er auf unzersetztes Kali und bildet arseniksaures Kali und Arsenikkalium. Indessen fängt die Zersetzung des arsenigsauren Salzes nicht eher als bei anfangender Glühhitze an. Mit Natronhydrat ist die Einwirkung weit schwächer, und es bildet sich weniger Arseniknatrium. Mit den alkalischen Erden ist die Wirkung sehr unvollständig, selbst wenn man über sie in glühendem Zustande gasförmiges Arsenik leitet. Man erhält nur arsenigsaures Salz, und die Masse ist von einer gewissen Menge Arsenik-Verbindung des Erde-Radikals gefärbt, die beim Aufgiessen von Wasser nur sehr wenig Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Arsenikaluminium. Es entsteht, wenn man die beiden Bestandtheile bis zum Glühen mit einander erhitzt. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich. Die Verbindung ist dunkelgrau, pulverförmig, nimmt beim Reiben dunkeln Metallglanz an, und riecht schwach nach Arsenikwasserstoffgas. In kaltem Wasser entwickelt sie nur langsam Arsenikwasserstoffgas; beim Erwärmen entwickelt sich das Gas ganz rasch.

Arsenikberyllium. Es bildet sich, unter Feuererscheinung, wie das vorhergehende. Es ist ein graues Pulver, welches in Wasser Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Wird Arsenik mit *fetten Oelen* gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

Auf Pflanzen und auf lebende Thiere wirkt dieses Metall, ohne Ausnahme, wie ein zerstörendes Gift. Die Arseniksäure und nach ihr die arsenige Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und die Schwefel-Verbindungen sind es in weit geringerem Grade. Es ist eine für Jeden nützliche Kenntniss, die Erscheinungen zu kennen, welche den Verdacht erregen können, dass eine Vergiftung mit diesem gefährlichen Metalle stattgefunden habe, und die Mittel zu wissen, die man dagegen versuchen muss. Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dosis Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen, mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durst; alsdann stellen sich nach einander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen und bisweilen ein gewaltiger Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweiss, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann oft 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutvoll war und die Jahreszeit warm ist, kommt er schnell in eine stinkende Fäulniss, woran jedoch das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen des Magens entzündet, hier und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, dass es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefässe des Gehirns sind mit Blut überfüllt, und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so dass sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Schlagfluss, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, dass alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbre-

chen entledigt hat, bestätigt werde. Man sucht dann zuerst die arsenige Säure in fester Form auf, und entdeckt sie dabei öfters in Gestalt feinerer oder gröberer, weisser Körner. Man untersucht, ob sich solche Körner in den Contentis befinden, auf die Weise, dass der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit angerührt wird, wo dann die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arseniger Säure daran festgesetzt haben. Um zu erkennen, dass diese Körner auch gewiss arsenige Säure sind, so ist keine Probe zuverlässiger und leichter zu bewerkstelligen, als ihre Reduction zu Metall. Man verfährt dabei auf die Weise, dass man ein Stück Barometerröhre in eine feinere Röhre von dem Durchmesser einer dicken Stricknadel

auszieht und die feinere Röhre einige Zoll weit von der Ausziehungsstelle zuschmilzt. In das zugeschmolzene Ende *a* bringt man dann ein Korn der auf arsenige Säure verdächtigen Substanz, und darauf schüttet man bis zu *b* Pulver von Kohle, welche man kurz zuvor in der Löthrohrflamme ausgeglüht hat, so dass alle Feuchtigkeit daraus verjagt worden ist; oder besser, man lässt, weil das Kohlenpulver beim Erhitzen so leicht hervorgeblasen wird, einen oder zwei Kohlensplitter in die Röhre fallen. Hierauf hält man dieselbe auf eine solche Art horizontal in die Flamme einer Spirituslampe, dass *a*, worin das Arsenikkorn liegt, ausserhalb der Flamme bleibt. Wenn nun die Kohle bei *b* glüht, so wird auch *a* in die Flamme gebracht, wobei die arsenige Säure in Gas verwandelt, und während ihres Durchganges durch die glühende Kohle reducirt wird. Das metallische Arsenik condensirt sich in der schmalen Röhre gleich da, wo sie aus der Flamme tritt, in Gestalt eines glänzenden, dunkel metallischen Ringes, welcher durch gelinde Erhitzung noch weiter vorgetrieben und mehr angesammelt werden kann, wodurch er noch spiegelnder und heller wird. Man schneidet die Röhre vor der Stelle, wo das Metall sitzt, ab,

und erhitzt sie dann, während man in einigem Abstande die Nase darüber hält, wobei sich der Arsenikgeruch stark und deutlich zu erkennen giebt. Diese Probe kann mit so kleinen Mengen angestellt werden, dass ein jedes Korn arseniger Säure, wenn es nur so gross ist, dass es von der Stelle, wo es liegt, in die Röhre gebracht werden kann, hinreichend ist, um ein zuverlässiges Resultat zu geben.

Ist die Vergiftung mit Arseniksäure oder mit aufgelöster arseniger Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist das Aufsuchen der festen Säure ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenige Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas abscheidet und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure und schlägt sich darauf mit der arsenigen Säure als arsenigsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Ammoniak zusetzt, bis dass die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugiesst, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenigsaure Kalkerde von Ammoniaksalzen aufgelöst erhalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum genommen, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Borsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Borsäure treibt die arsenige Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläsernen

Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr gering war, mit einem grauen Mehl, welches, mit Behutsamkeit herausgenommen und auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und lässt man es glimmen, so riecht man den Geruch von verflüchtigtem Arsenik. Dieses Verfahren wurde zuerst von Valentin Rose angegeben, und wird als die beste Methode, die Gegenwart des Arseniks in medicolegalen Fällen zu bestätigen, angesehen. Bei dieser Probe wird durch Kalkwasser fast immer ein Niederschlag erhalten, die Flüssigkeit mag arsenige Säure enthalten oder nicht. Dieser Niederschlag ist dann theils phosphorsaure Kalkerde, theils eine Verbindung von Kalk mit thierischen Stoffen, deren Zersetzung bei der Reductionsprobe leicht mit einem geringen Arsenikgehalt verwechselt werden kann. Ich habe es desshalb zweckmässig gefunden, die Probe auf folgende Art anzustellen: Die Contenta und der zerschnittene Magen werden auf die angeführte Art mit kaustischem Kali gekocht, die Flüssigkeit wird mit Salzsäure (nicht mit Salpetersäure) übersättigt, filtrirt, und durch dieselbe dann ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Enthielt die Flüssigkeit Arsenik, so wird sie nach einer Weile gelb, worauf sich Schwefelarsenik als ein gelbes Pulver niederschlägt. Ist der Arsenikgehalt sehr gering, so wird die Flüssigkeit gelb, ohne gefällt zu werden, wird sie dann aber abgedampft, so scheidet sich Schwefelarsenik in dem Grade aus, als sich die Säure während des Verdampfens concentrirt*). Die Flüssigkeit wird durch ein sehr kleines Filtrum filtrirt und das Schwefelarsenik wird ausgewaschen. Ist seine Menge so gering, dass es nicht vom Filtrum abgenommen werden kann, so wird es mit Aetz-Ammoniak davon aufgelöst, welches dann auf einem Uhrglase verdampft wird, wobei jenes als

*) Wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich beim Abdampfen Schwefelarsenik abscheidet, so darf diess nicht als Beweis für die Gegenwart von Arsenik betrachtet werden. Diese Färbung trifft fast immer ein, wenn die Flüssigkeit Salpetersäure enthält, welche, zu salpetriger Säure reducirt, die aufgelösten thierischen Stoffe gelb färbt.

Schwefelarsenik zurückbleibt und von dem Glase gesammelt werden kann. Es wird hierauf dadurch in Arseniksäure verwandelt, dass man dasselbe nach und nach in kleinen Portionen auf Salpeter wirft, welcher in einer an dem einen Ende zugeblasenen Glasröhre in geschmolzenen Zustand gebracht ist. Das Schwefelarsenik oxydirt sich mit geringem Aufbrausen und ohne Feuererscheinung, worauf das übrigbleibende Salz in einigen Tropfen oder in so wenig Wasser, als nöthig ist, aufgelöst, die Auflösung mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt und zum Kochen erhitzt wird, wodurch sich der arseniksaure Kalk besser sammelt. Er wird gelinde geglüht, hierauf mit frisch geglühter Kohle vermischt und in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene und eine Strecke weit davon ausgezogene Glasröhre gelegt, so dass das Gemenge in *a* zu liegen kommt. Die Röhre wird zuerst ge-

linde zur Verjagung aller der Feuchtigkeit erhitzt, welche das Gemenge eingesogen haben könnte, und hierauf wird der Boden von *a* in der Löthrohrflamme bis zum anfangenden Schmelzen des Glases erhitzt. Das Arsenik wird dann reducirt und sammelt sich in dem schmalen Stücke *b* an, wo es über eine so geringe Fläche vertheilt ist, dass die geringsten Mengen erkannt werden können. Schwefelarsenik, welches nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Gran wiegt, ist hinreichend, um eine entscheidende Reactionsprobe zu geben. Man kann bei dieser Probe auch Borsäure zusetzen, welche bewirkt, dass die Reduction bei einer geringeren Hitze vor sich geht; da diese Säure aber immer schmilzt und sich aufbläht, so habe ich es am zweckmässigsten gefunden, sie nicht anzuwenden.

Zur Abkürzung dieser Probe, kann man das Schwefelarsenik mit kohlensaurem Natron mengen und in dem weiten Theil einer ähnlichen Röhre erhitzen, wie man zur Reduction der arsenigen Säure anwendet. Es bildet sich alsdann ein Schwefelsalz. Man lässt nun Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, in der Art, dass man es durch den weiteren Theil einleitet und durch den abgeschnittenen engeren herausgehen lässt. Zugleich erhitzt man vermittelst der Weingeistlampe die Stelle, wo das Gemisch liegt, bis zum starken Glühen. Das Arsenik wird reducirt, indem sich das Arseniksulfidsalz

in Wasserstoffsulfidsalz verwandelt, und setzt sich in den engeren Theil der Röhre metallisch ab. Es ist gut, hierbei einen kleinen Ueberschuss von Alkali anzuwenden.

Nach Liebig's Angabe kann das Schwefelarsenik eben so leicht reducirt werden, wie arsenige Säure, wenn man es in der pag. 76 abgebildeten Röhre mit kohlehaltigem Kalk, wie er durch starkes Glühen von weinsaurer Kalkerde in verschlossenen Gefässen erhalten wird, erhitzt. Man bringt zuerst das Schwefelarsenik in die Röhre und darüber den kohlehaltigen Kalk. Zuerst wird dieser bis zum Glühen erhitzt und alsdann das Schwefelarsenik, so dass dieses in Dampfgestalt durch ersteren hindurchgehen muss. Es bildet sich hierbei Kohlensäure und Schwefelcalcium, und das reducirte Arsenik setzt sich in einiger Entfernung in der Röhre ab.

Bei so scharfen Proben wie diese, wobei selbst kleine Spuren der Entdeckung nicht entgehen, muss man wohl überzeugt sein, dass die angewandten Reagentien kein Arsenik halten, indem es leicht der Fall ist, dass die Chlorwasserstoffsäure arsenikhaltig ist, weil die Schwefelsäure sehr häufig aus arsenikhaltigem Schwefel oder arsenikhaltigen Kiesen bereitet ist, in welchem Falle dann der Arsenikgehalt bei der Bereitung der Chlorwasserstoffsäure mit in diese übergeht. Man muss desshalb zuvor untersucht haben, ob sowohl die zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases angewandte Schwefelsäure, als auch die Chlorwasserstoffsäure arsenikfrei seien, dadurch, dass man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet.

Bei einer Vergiftung mit Arseniksäure reagirt das Schwefelwasserstoffgas nur schwierig und unvollständig. Man übersättigt dann die saure Flüssigkeit mit Sulfhydrat von Ammonium (Hydrothionammoniak), erwärmt sie eine Stunde lang gelinde, und fällt sie dann mit Chlorwasserstoffsäure, worauf der Niederschlag, welcher in diesem Falle auch nur Schwefel sein kann, auf die angeführte Weise behandelt wird. Enthielt er kein Arsenik, so bewirkt Kalkwasser keinen Niederschlag.

Ausserdem hat man noch mehrere Methoden, um die Gegenwart der arsenigen Säure zu entdecken, z. B. mit salpetersaurem Silberoxyd, welches mit arseniger Säure einen gelben Niederschlag giebt, wenn die Flüssigkeit genau mit

Ammoniak neutralisirt wird; mit der Arseniksäure dagegen giebt es einen braunen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd, welches in der neutralisirten Flüssigkeit einen grünen Niederschlag von eigener Farbe (Scheele'sches Grün) erzeugt; aber diese und mehrere andere Proben sind unsicher, wenn organische Materien vorhanden sind. Phosphorsäure fällt das salpetersaure Silber mit derselben Farbe, wie die arsenige Säure, und Decocte von Zwiebeln und ungebranntem Kaffee, mit Alkali versetzt, geben mit Kupfersalzen grüne Niederschläge, welche dem Scheele'schen Grün ähnlich sind.

Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden und sie macht alle andere überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, so ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlages, aus der Rose'schen Probe, auf Kohle vor dem Löthrohre den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Ich muss jedoch dabei erinnern, dass kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugniss über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden ist, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen, oder wenn sie nicht in Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt worden ist, um hierdurch allen Unterschleifen, die durch das Interesse einzelner Personen vielleicht veranlasst werden könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, dass ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten habe, so sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: *a*) Brechmittel, die das Gift ausleeren; *b*) neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit aufheben oder vermindern, und *c*) einhüllende, welche die Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch, mit ein wenig Alkali versetzt,

um ihr einen ekelhaften Geschmack zu geben. Brechwurzel passt gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat, auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man muss das beim Erbrechen Ausgeleerte aufsammeln, um es untersuchen zu können, weil die grösste Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind diess die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht bloss auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu giessen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzehren zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausgeleert worden ist. In Ermanglung der Lauge, kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenigen Säure zu arsenigsaurem Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reiz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefelwasserstoffhaltiges Wasser da, wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, dass man die Giftigkeit des Salzes mit der des Schwefelarseniks verglichen hätte. Sollte diese Vergleichung zum Vortheile des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten sein, 15 bis 20 Gran Schwefelleber zu geben, welches man in sehr vielem, z. B. $\frac{1}{4}$ Berliner Quart, Wasser auflöst. Neben allem diesen muss man die einhüllenden Mittel nicht versäumen, unter welchen die Milch die erste Stelle einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorsichtigkeit und schlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Im Allgemeinen ist es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, dass sehr alte oft ohne bedeu-

tende Beschwerde Dosen vertragen, die junge Thiere von derselben Gattung schnell tödten.

4. Chrom. (*Chromium.*)

Das Chrom ist im Jahre 1797 von Vauquelin entdeckt worden; er fand es in einem sibirischen Minerale, dem sogenannten Rothbleierz, welches chromsaures Bleioxyd ist. Später fand man dieses Metall auch in mehreren anderen Mineralien, am reichlichsten im Chromeisen, einem in mehreren Ländern in bedeutender Menge vorkommenden Minerale, welches eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul ist, und gegenwärtig das Material zur technischen Darstellung der Chrom-Verbindungen ausmacht.

In metallischer Form wird das Chrom durch Reduction seiner Oxyde mit Kohlenpulver erhalten. Es hat eine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff, und seine Verbindungen damit werden nicht leicht wieder aufgehoben. Man kann es nicht in eine Kugel zusammengeflossen erhalten, weil es im höchsten Grade schwerflüssig ist. Das Metall ist weissgrau, etwas glänzend, spröde, und wird, nach Richter, vom Magnet schwach angezogen. Sein eigenth. Gewicht soll 5,9 sein. Es wird nicht leicht oxydirt und erhält sich unverändert in der Luft. Von Säuren wird es nur wenig angegriffen, selbst Königswasser löst unter fortgesetztem Kochen nur sehr wenig davon auf. Von Fluorwasserstoffsäure wird Chrom mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, besonders wenn die Wirkung der Säure durch Wärme unterstützt wird. Für sich verändert es sich unbedeutend im Feuer, selbst nicht in der Löthrohrflamme. Legt man grünes Chromoxyd in einen Kohlentiegel, und setzt dann denselben dem stärksten Gebläsefeuer aus, so bäckt das Oxyd zusammen, und erscheint dann mit einem graugelben, metallglänzenden, körnigen Ueberzug umkleidet, welcher Chrommetall ist. Das im Innern sich befindende Oxyd ist unverändertes grünes Chromoxyd, und wenn die Hitze hinlänglich stark und anhaltend gewesen ist, so besitzt die umgebende metallische Schale hinreichenden Zusammenhang, um die Ablösung und Abnahme des Oxyds davon zuzulassen. Wird zu diesem Reductions-Versuche zweifach chromsaures Kali angewendet, welches vor dem Einlegen in den Tiegel mit

mit etwas Zucker detonirt wurde, so erhält man nach der Reduction eine Masse, welche aussen porös, metallisch, silberweiss ist und sich zusammendrücken lässt, während sich inwendig eine harte, blassgrüne Masse von Chromoxyd und Kali befindet. Der weisse, poröse Ueberzug ist, wie der zuvor erwähnte gelbliche, metallisches Chrom; er ist nicht magnetisch, woraus hervorzugehen scheint, dass das von Richter erhaltene Metall eisenhaltig war; er leitet die Elektricität und löst sich mit Wasserstoffgasentwickelung in Fluorwasserstoffsäure auf, welches mit dem inwendig sitzenden Oxyde nicht der Fall ist.

Eine leichtere Darstellungsweise des metallischen Chroms ist von Liebig angegeben worden. Man erhitzt Chromchlorür in einem Strom von Ammoniakgas; es bildet sich Salmiak und Stickgas, und das Chrom bleibt in Gestalt eines chocolatebraunen Pulvers zurück. Diese Reduction gründet sich darauf, dass das mit dem Chrom verbundene Chlor sich mit Ammonium verbindet, welches auf Kosten eines Theiles Ammoniak gebildet wird, indem sich dieser Theil in entweichendes Stickgas und in Wasserstoff, welches sich mit Ammoniak zu Ammonium verbindet, zersetzt. Zu dieser Operation reicht schon eine so geringe Hitze hin, dass sie in Glasgefässen über der Spirituslampe vorgenommen werden kann.

Das Atomgewicht des Chroms ist 351,815. Es wird mit Cr ausgedrückt. Das Doppelatom, Cr, wiegt 703,631.

Oxydationsstufen des Chroms. Das Chrom hat drei Oxydationsstufen: das Chromoxyd, das Ueberchromoxyd und die Chromsäure.

Chromoxyd; es ist ein grünes Pulver. Es bildet sich beim Glühen der Chromsäure, oder beim Glühen von Chromchlorür in offenen Gefässen. Im ersteren Falle geht von der Säure Sauerstoff weg, im letzteren oxydirt sich das Chrom, während theils Chlor, theils Chromsuperchlorid weggehen. Auf die letztere Art erhält man, nach Liebig, das Chromoxyd von schönerer grüner Farbe, als es nach irgend einer andern Methode erhalten wird. Eine andere Darstellungsweise dieses Oxyds besteht darin, dass man chromsaures Quecksilberoxydul der Glühhitze aussetzt, wobei Quecksilber und Sauerstoffgas entweichen und grünes Chromoxyd zurück-

bleibt. Aus dem käuflichen chromsauren Kali erhält man, nach Wöhler, das Chromoxyd, wenn man das Salz mit seinem gleichen Gewichte Salmiak innig vermischt und in einem bedeckten Tiegel glüht; beim Auslaugen der Masse mit Wasser bleibt das Chromoxyd zurück. Wendet man hierbei zweifach chromsaures Kali an, so hat man sein anderthalbfaches Gewicht Salmiak und ausserdem sein gleiches Gewicht kohlensaures Kali zuzusetzen. Bei dieser Operation bildet sich chromsaures Ammoniak, welches sich im Glühen in der Art zersetzt, dass sich der Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure oxydirt.

Auf nassem Wege kann man aus chromsaurem Kali Chromoxydhydrat erhalten, wenn man in die siedende Auflösung dieses Salzes eine gleichfalls siedende Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium giesst, so lange als sich noch ein Niederschlag bildet. Der Schwefel oxydirt sich auf Kosten der Chromsäure zu Schwefelsäure, welche an die Stelle der ersteren mit dem Kali in Verbindung tritt, und das Chromoxyd wird abgeschieden. — Zu technischem Behuf verschafft man sich dieses Oxyd, nach Frick, am wohlfeilsten, wenn man die stark alkalische Masse, die man durch Calcination von Chromeisenstein mit Salpeter erhält, in Wasser auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und mit Schwefel kocht, wobei sich Fünffach-Schwefelkalium bildet, welches Chromoxydhydrat niederschlägt.

Vermischt man die Auflösung eines Chromoxydsalzes mit kaustischem Alkali, so entsteht ein graugrüner Niederschlag, welcher *Chromoxydhydrat* ist. In einem Ueberschuss von Alkali ist es löslich, schlägt sich aber daraus bei fortgesetztem Kochen wieder nieder. Von Ammoniak wird es sehr unbedeutend aufgelöst, wesswegen man sich auch, um es niederzuschlagen, am liebsten desselben bedient. Das Hydrat des Chromoxyds nimmt nach dem Trocknen eine grünere Farbe an. Einer wenig erhöhten Temperatur ausgesetzt, giebt es sein Wasser ab und wird dunkelgrün oder beinahe schwarz. So lange es sein Wasser behält, ist es in Säuren leicht auflöslich; aber nachdem dieses entwichen ist, löst es sich sehr langsam auf. Erhitzt man das in gelinder Hitze von seinem Wasser befreite Oxyd in einem Tiegel bis zum Glühen, so geräth es, bei einer gewissen

Temperatur, auf einen Augenblick in vollen Brand, ganz so wie die Zirconerde, und nachdem dieser vorbei ist, sinkt die Temperatur zu der des umgebenden Tiegels wieder herunter. Dabei gewinnt es weder, noch verliert es an Gewicht (ein Verlust trifft bisweilen ein, wenn es nicht recht ausgewaschen gewesen ist), und die Erscheinung geschieht in offenen und geschlossenen Gefässen auf gleiche Art. Nach der Abkühlung hat es seine Farbe verändert; es hat jetzt eine schöne grüne Farbe und wird nicht mehr von Säuren aufgelöst. Um wiederum aufgelöst werden zu können, muss das geglühte Oxyd entweder mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, oder mit kaustischem oder salpetersaurem Alkali geschmolzen werden. Es verhält sich in diesem Falle der Zirconerde und der Titansäure ähnlich. In diesem Zustande ist das Chromoxyd bisher am meisten bekannt gewesen, weil man es durch Glühen des chromsauren Quecksilbers, welches die gewöhnlichste Bereitungsmethode war, von dieser Beschaffenheit erhält. Die erwähnte Feuererscheinung bezeichnet ohne Zweifel zwei isomerische Zustände beim Chromoxyd, die jedoch noch nicht mit Gewissheit bei seinen Verbindungen bemerkt worden sind. Es kann indessen als sicher angenommen werden, dass es Verbindungen von zwei Modificationen geben könne, unterschieden durch ungleiche Farbe, nämlich durch Grün bei der einen, und durch Violett oder Pfirsichblüthroth bei der anderen. Das einzige bis jetzt bekannte Beispiel solcher verschiedener isomerischer Modificationen bei diesem Oxyd ist sein Doppelsalz mit Kali und Schwefelsäure, welches schön violett ist, dessen Auflösung aber bei ungefähr $+ 60^{\circ}$ in die grüne Modification übergeht, und dann nicht mehr in die violette zurückführbar ist. Ich verweise übrigens auf die Beschreibung des sogenannten Chromalauns unter den Salzen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass künftig noch mehrere Beispiele der Art entdeckt werden.

Das Chromoxyd enthält in 100 Theilen 29,89 Sauerstoff und 70,11 Metall, oder 100 Chrom sind darin mit 42,633 Sauerstoff verbunden. Es besteht aus 1 Doppelatom Chrom und 3 Atomen Sauerstoff, $\dot{C}r$, sein Atom wiegt 1003,631. Es ist mit der Thonerde und mit dem Oxyd vom Eisen und vom Mangan isomorph.

2. *Ueberchromoxyd.* Es ist dunkelroth oder braun. Man erhält es durch gelindes Erhitzen von trockenem salpetersauren Chromoxyd, und auch wenn eine Auflösung von Chromsäure mit schwefliger Säure vermischt wird, welche die Säure in rothes Oxyd verwandelt und schwefelsaures Chromoxyd bildet. Wird viel schweflige Säure zugesetzt, so entsteht schwefelsaures Chromoxyd, und die Flüssigkeit wird grün. Durch Digestion der schwefelsauren Chromsäure mit dem Oxydhydrat bekommt man eine braune Flüssigkeit, worin es ebenfalls enthalten ist. Die braune Flüssigkeit wird mit Aetzalkali niedergeschlagen, und der braune Niederschlag wohl gewaschen. Er ist das Hydrat des Oxyds. In Säuren aufgelöst, giebt es eigene Salze, die sich durch ihre schmuzigrothe Farbe von den Oxydsalzen unterscheiden, und die von desoxydirenden Stoffen in Oxydsalze verwandelt werden. Sie sind übrigens wenig bekannt. Das Ueberchromoxyd wird im Glühen zu Oxyd reducirt.

Die Existenz dieses Oxyds ist von Maus in Zweifel gezogen worden; derselbe suchte zu beweisen, dass dieser Körper eigentlich eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd sei, die in mehreren Proportionen stattfinden könne. Wenn man eine Auflösung eines neutralen Chromoxydsalzes mit der Auflösung von neutralem chromsauren Kali vermischt, so bildet sich im ersten Augenblick ein hellgelber Niederschlag, welcher, nach Maus, ein chromsaures Chromoxyd ist. Dieser Niederschlag verändert aber sehr schnell seine Farbe, er wird braun, und in der Flüssigkeit bildet sich zweifach chromsaures Kali. Gut ausgewaschen, was allerdings schwierig zu erreichen ist, besitzt der Niederschlag eine graubraune Farbe. Nach der Angabe von Maus soll, nach hinreichend langem Auswaschen, nur Chromoxydhydrat mit graugrüner Farbe zurückbleiben. Bei meinen Versuchen ist dieses nicht der Fall gewesen. Digerirt man Chromsäure mit Chromoxydhydrat, bis sich von letzterem nichts mehr auflöst, so erhält man, nach Maus, eine rothe Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen einen nicht krystallinischen, in Wasser wieder löslichen Rückstand giebt. Nach ihm enthält die Flüssigkeit eine Verbindung, die in 100 Theilen aus 27,79 Chromoxyd und 72,21 Chromsäure besteht, und worin die Säure 4mal so viel Sauerstoff und 2mal so viel Chrom

als das Oxyd enthält. Daraus könnte auch folgen, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung sich zu der der Chromsäure, wie die der Unterschwefelsäure zu der der Schwefelsäure verhielte; dass sich diess aber nicht so verhalte, schliesst Maus aus dem Umstande, dass sich daraus durch Alkali das Chromoxyd niederschlagen lasse, und dass man durch Auflösung von Eisenoxyd in Chromsäure eine auf dieselbe Weise zusammengesetzte, und wie die vorhergehende aussehende Verbindung erhalte. Diese letztere Thatsache scheint zu beweisen, dass nicht die lösliche rothe Verbindung als eine besondere Oxydationsstufe betrachtet werden könne. Jedenfalls verdient das Ueberchromoxyd genauer untersucht zu werden, denn der Sprung zwischen dem Chromoxyd und der Chromsäure ist zu gross, als dass man nicht eine Zwischenstufe zwischen beiden vermuthen könnte.

3. *Chromsäure.* Sie bildet sich beim Glühen vom Chromoxyd mit Salpeter, oder von Chromoxyd mit Alkali; in letzterem Falle aber nur bei Zutritt der Luft. In der Natur kommt diese Säure fertig gebildet vor in Verbindung mit Bleioxyd, seltener mit Kupferoxyd. Zu ihrer Bildung und Darstellung wendet man am allgemeinsten das häufigste Chrommineral, den Chromeisenstein, an. Man verfährt auf folgende Weise: 2 Theile feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Th. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen oder auch eisernen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt und mit Chlorbarium, oder lieber mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen, bis dass der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Die gefällte chromsaure Baryterde oder das chromsaure Bleioxyd wird wohl ausgewaschen und geglüht. Hierauf werden 4 Theile chromsaures Bleioxyd (oder $3\frac{1}{5}$ Th. chromsaurer Baryt) mit 3 Th. reinem, kieselfreien und zuvor geglühten Flussspathpulver und 5 Th. Schwefelsäure vermischt, welche kurz zuvor durch Kochen von aller Feuchtigkeit, welche davon entweichen konnte, befreit wurde *). Die

*) Wendet man in diesem Falle rauchende oder selbst wasserfreie Schwefelsäure an, so erhält man eine grössere Menge der gasförmigen Verbindung, welche sonst durch den Wassergehalt der Schwefelsäure zum Theil zersetzt wird.

Mengung nimmt man in einem Destillationsapparate von Blei, oder besser von Platin, vor, welcher dann über einer Oellampe gelinde erwärmt wird. Es entwickelt sich dabei ein rothes Gas, welches an der Luft rothe oder gelbe Dämpfe bildet. Dieses Gas wird in ein Gefäss von Platin geleitet, in welches man etwas destillirtes Wasser gegossen hat, von welchem es sogleich zu einer dunkel orangerothen Flüssigkeit aufgelöst wird. Das Gas besteht aus Fluor und Chrom, und zerfällt mit Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure. Wird die erhaltene Auflösung im Platingefäss zur Trockenheit eingedampft, so entweicht die Fluorwasserstoffsäure, und die Chromsäure bleibt rein zurück. Um vollkommen sicher zu sein, dass der Chromsäure keine Fluorwasserstoffsäure mehr anhänge, kann man bei dem Abdampfen etwas Pulver von Quarzkrystall einlegen; indess habe ich diese Vorsichtsmaassregel für überflüssig gefunden.

Leitet man das rothe Gas, statt es von Wasser absorbiren zu lassen, in ein Platingefäss, auf dessen Boden sich ein wenig Wasser befindet und dessen Oeffnung mit einem feuchten Papiere bedeckt ist, so wird das Gas in der feuchten Luft zersetzt und setzt um die Oeffnung der Röhre eine zinnoberrothe, wollige Vegetation von kleinen Chromsäure-Krystallen ab, welche allmählig den ganzen Raum des Gefässes erfüllen. Diese Krystallisation ist sehr voluminös und fällt bei dem geringsten Drucke zusammen. Geht die Gasentwickelung sehr langsam, so werden die Krystalle solider und grösser, jedoch nicht regelmässig, sondern bilden auch dann eine Vegetation von streifigen, platten Krystallnadeln. Diese Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Fluor.

Ehe wir die Darstellung der Chromsäure durch die Zersetzung des gasförmigen Fluorchroms mittelst Wasser kennen gelernt hatten, welche Bereitungsart von Unverdorben entdeckt wurde, war diese Säure in reinem, ungebundenen Zustande unbekannt.

Später hat Maus eine neue Darstellungsmethode angegeben, dieselbe, die bei der Chlorsäure angewendet wird. Man löst zweifach chromsaures Kali in Wasser auf, und schlägt das Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure nieder. Die geklärte Flüssigkeit wird in einem Platingefässe bei sehr gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Darauf löst man die Säure

wieder in sehr wenigem Wasser auf, wobei eine kleine Menge Fluorkieselkalium zurückbleibt. In diesem concentrirten Zustande darf die Chromsäure nicht filtrirt werden, weil sie das Papier verkohlt und in die lösliche Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd übergeht.

Die Chromsäure ist nach dem Abdampfen zur Trockenheit schwarz, so lange sie noch warm ist, wird aber nach dem Erkalten dunkelroth. Sie hat keinen Geruch und einen scharf sauren, hintennach zusammenziehenden, aber nicht metallischen Geschmack. Sie färbt die Haut gelb, und der Fleck geht nicht mit Wasser weg, sondern muss mit Alkali weggenommen werden. An der Luft zerfliesst sie zu einem dunkelbraunen, schwer fliessenden Liquidum. Bis zu einem gewissen Grade abgedampft und abgekühlt, schiesst sie in Krystallen an, welche in der Flüssigkeit dunkelbraun erscheinen, aber hellroth sind, wenn man die Auflösung abtropfen lässt. Die bei der Zersetzung des Fluorchroms in der Luft gebildeten Krystalle zerfliessen nach einer halben Stunde oder später zu einer Flüssigkeit. Sammelt man sie vor dem Zerfliessen auf und erhitzt sie schnell auf einem Platinblech, so schmelzen sie und zersetzen sich darauf mit einer augenblicklichen, lebhaften Feuererscheinung, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt und Chromoxyd zurückbleibt. Diese Zersetzung hat Aehnlichkeit mit der der chlorigen Säure und des Chloroxyds, bei welchen der Sauerstoff mit Feuererscheinung entbunden wird; aber in gegenwärtigem Falle sieht man, dass die Abscheidung des Sauerstoffs nicht die Ursache der Erscheinung, sondern nur ihr Begleiter ist, weil die Feuererscheinung auch mit dem Chromoxyd eintrifft, wenn es in seinen schwerauflöslichen Zustand übergeht. Die einmal in Wasser aufgelöste und dann eingetrocknete Säure zeigt nicht diese Feuererscheinung, und ihre Zersetzung geht nicht so schnell vor sich. Sie erhält sich im Anfange der Zersetzung weich, und es entwickelt sich ein rother Rauch davon, welcher indess nichts anderes als durch das Sauerstoffgas mechanisch mit fortgerissene Säure zu sein scheint. Wird der Versuch in einer Glasretorte angestellt, so bemerkt man zugleich die Entwickelung einer Spur Feuchtigkeit, welche aber zu gering ist, als dass sie der Wassergehalt einer wasserhaltigen Säure sein könnte. Unverdorben giebt an, dass, wenn

Krystalle von Chromsäure in Ammoniakgas gebracht werden, die Säure sich mit Feuererscheinung zersetze und grünes Oxyd hinterlasse. Diese Entzündung wird wahrscheinlich durch die Wärme hervorgerufen, welche durch die Verbindung mit dem Alkali entsteht, und ist dann von derselben Art mit derjenigen, welche durch Hitze, ohne Mitwirkung des Ammoniaks, entsteht.

Die Chromsäure ist in Alkohol auflöslich. Die Auflösung wird sowohl durch das Licht als durch die Wärme zersetzt. Es entwickelt sich Aether, und Oxydhydrat wird als ein körniges, grünlich-graues Pulver gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit ist schwach gelb und wird nicht durch Ammoniak gefällt. Auf flachen Gefässen der freiwilligen Verdampfung überlassen, kann ein grosser Theil der Säure wieder unverändert erhalten werden.

Mit Schwefelsäure geht die Chromsäure eine chemische Verbindung ein, welche erhalten wird, wenn man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure zersetzt. Man löst zuerst das Barytsalz in Salpetersäure auf und fällt dann die Baryterde mit Schwefelsäure aus. Ein Ueberschuss von chromsaurem Baryt zersetzt die Doppelsäure nicht. Die von Baryterde befreite Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst und auf's Neue abgeraucht. Es ist nöthig, dieses mehrere Male zu wiederholen, wenn die Doppelsäure von anhängender Salpetersäure recht frei erhalten werden soll. Meisner hat gezeigt, dass es jedoch nicht möglich ist, den ganzen Gehalt von Salpetersäure auf diese Weise abzuscheiden, und dass man die so bereitete schwefelsaure Chromsäure kaum zum Krystallisiren bringen kann. Nach seiner Vorschrift zerlegt man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei man eine rothe Auflösung von saurem chromsauren Baryt erhält, welche man mit mehr Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange sich noch etwas schwefelsaurer Baryt bildet, und mit der Vorsicht, dass kein merklicher Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt wird. Man dampft sie zur Consistenz von Syrup ein, und lässt sie dann an einem warmen Orte zur weiteren Abdampfung stehen, wobei die Doppelsäure endlich krystallisirt. Man sah lange diese Doppelsäure für reine Chromsäure an, bis dass Gay-Lussac zeigte, dass sie eine

chemische Verbindung der Schwefelsäure mit der Chromsäure sei.

Die Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure hat eine sehr tief rothe Farbe und einen scharf sauren und nachher herben metallischen Geschmack. Sie schiesst nur langsam in kleinen rubinrothen Octaëdern an, und sie wird viel leichter zersetzt in der Wärme, als die reine Säure. Erhitzt man sie, so entweicht auch ein Theil des Sauerstoffs, und es bleibt ein schwefelsaures Salz von grünem oder braunem Oxyd zurück. Sie wird von Schwefelwasserstoffgas, von schwefliger Säure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul, und zum Theil auch von Quecksilberoxydul, zum grünen Salze reducirt. Chlorwasserstoffsäure oxydirt sich auf ihre Kosten und giebt, wenn sie zusammen digerirt werden, Chlorgas. Ein Gemenge von Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure löst, so wie Königswasser, Gold auf. Die Säure wird sogar vom Sonnenlicht allmählig zu Oxyd reducirt.

Die Chromsäure ist, nach Mitscherlich, mit der Schwefelsäure isomorph, und besteht, wie diese, aus 1 Atom Radikal und 3 At. Sauerstoff, $\dot{C}r$; ihr Atom wiegt 651,815, und sie enthält in 100 Theilen 46,03 Sauerstoff und 53,97 Metall; oder 100 Chrom sind darin mit 85,27 Sauerstoff verbunden, also mit doppelt soviel, als im Oxyd. Ihre Sättigungscapacität in den neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 15,34; in den basischen Salzen ist sie $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Die Chromsäure verbindet sich mit allen Basen und bildet damit eigenthümliche, meist durch eine gelbe oder rothe Farbe ausgezeichnete Salze, was zu dem Namen Chrom, von χρῶμα, Farbe, Veranlassung gegeben hat.

Schwefelchrom. Das Chromsulfuret entsteht, wenn Schwefelkohlenstoff in Gasgestalt über weissglühendes Chromoxyd geleitet wird. Man erhält es ferner: *a*) wenn Schwefel und Chromchlorür zusammen erhitzt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. Vollständig wird das Chlorür zersetzt und ein ganz reines Schwefelchrom erhalten, wenn man das erstere in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas glüht. *b*) Wenn Chromoxydhydrat mit Schwefel genau gemengt und im Vacuo erhitzt wird. (Mit dem geglühten Oxyd verbindet sich der Schwefel nicht.) *c*) Durch

Schmelzen des Chromoxyds mit Fünffach-Schwefelkalium bei einer sehr hohen Temperatur. Man löst nachher das Schwefelkalium in Wasser auf. Das Schwefelchrom ist dunkelgrau von Farbe, sieht nicht metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbacken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das mit dem Chlorür und Schwefelwasserstoff erhaltene ist schwarz, glänzend und krystallinisch. Das mit Schwefelkalium erhaltene gleicht geriebenem Graphit und sieht krystallinisch aus. In offener Luft erhitzt, lässt sich das Schwefelchrom leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so dass sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxyd befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Schwefelkalium aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Schwefelkalium schlägt das Hydrat des Chromoxyds, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nieder.

Das Chromsulfuret besteht aus 1 Doppelatom Chrom und 3 At. Schwefel, $\dot{\dot{\dot{C}}}r$; sein Atom wiegt 1307,126 und es enthält 53,83 Procent Chrom und 46,17 Procent Schwefel. Es ist eine Schwefelbase und bildet eigenthümliche Schwefelsalze.

Das Chrom bildet mit Schwefel auch Verbindungen, welche den höheren Oxydationsstufen proportional sind, wiewohl sie nur geringen Bestand haben. Leitet man Schwefelwasserstoffgas lange durch eine Auflösung von chromsaurem Kali, so färbt sich die Flüssigkeit tief braun und wird endlich undurchsichtig. Sie enthält nun Sulfochromat von Kalium. Mit einer Säure kann daraus braunes Chromsulfid gefällt werden, welches sich aber in der Flüssigkeit sehr schnell zersetzt. Wird dieselbe mit vielem Wasser verdünnt und in einem offenen Gefässe erhitzt, so oxydirt sich schnell sowohl Kalium als Chrom und Schwefel, und die braune Farbe der Flüssigkeit geht wieder in die gelbe zurück. Ist die Flüssigkeit nicht verdünnt, so wird während der Digestion eine grüne Materie gefällt.

Wird eine Auflösung von Chromsäure zu einer sehr verdünnten Auflösung von Ammonium-Sulfhydrat gemischt, so

färbt sich die Flüssigkeit braun durch Bildung eines Sulfochromats; aber zugleich entsteht auch ein häufiger graugrüner Niederschlag, welcher dem Ansehen nach einem Gemenge von Chromoxydhydrat mit Schwefel gleicht, und welcher sich während des Auswaschens und Trocknens in ein solches verwandelt. Er scheint indess, gleich nach seiner Bildung, anders zusammengesetzt zu sein, denn er wird von kaustischem Kali mit einer schön grasgrünen Farbe aufgelöst, wobei er Oxydhydrat unaufgelöst zurücklässt, welches vom Kali nicht aufgenommen wird. Vermischt man die grüne alkalische Auflösung mit einer Säure, so wird Schwefelwasserstoffgas entwickelt, Schwefel gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt dann ein grünes Oxydsalz aufgelöst. Diese grüne Schwefelverbindung ist sowohl in kaustischem Ammoniak als in Ammonium-Sulfhydrat unauflöslich. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Bildung dieser grünen Verbindung sich ein Theil Schwefel vom Sulfhydrat auf Kosten der Chromsäure oxydire.

Phosphorchrom. Chrom verbindet sich auch mit Phosphor. Diese Verbindung wird am leichtesten erhalten, wenn phosphorsaures Chromoxyd in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel eingestampft und in der Esse vor dem Gebläse erhitzt wird. Man erhält dann Phosphorchrom in Gestalt einer zusammengesinterten, hellgrauen Masse von geringem Zusammenhange und geringem Glanze. Sie leitet die Elektricität und ist vollkommen durch die ganze Masse hindurch reducirt. In der äusseren Löthrohrflamme wird es sehr schwer oxydirt und von den Flüssen wird es im Schmelzen vor dem Löthrohr nur äusserst langsam aufgenommen. In Säuren ist es unauflöslich. Königswasser färbt sich kaum davon nach mehrstündigem Kochen damit, und Fluorwasserstoffsäure hat keine Wirkung darauf. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat angegriffen, und im Schmelzen wird es nicht eher davon als bei voller Glühhitze zersetzt, wobei sich ein Gas entwickelt, welches sich entzündet und mit gelber Flamme und ohne Phosphorgeruch brennt. Die Masse nimmt nicht eher die Farbe von gebildeter Chromsäure an, als lange nach Aufhörung der Gasentwickelung oder bei Zusatz von Salpeter.

Mit den *Salzbildern* verbindet sich Chrom in mehreren Verhältnissen. Diejenigen Verbindungen, welche seinen bei-

den Oxyden entsprechen, gleichen Salzen. Diejenigen dagegen, welche der Säure proportional sind, haben, gleich den Verbindungen des Phosphors mit Chlor, die Charaktere von doppelten Säuren. Wir haben gesehen, dass Chrom mit Fluor eine saure gasförmige Verbindung bildet. Mit Chlor giebt es durch eine ähnliche Behandlung eine vollkommen ähnliche tropfbar-flüssige Verbindung, welche von Wasser zersetzt wird und Chlorwasserstoffsäure und Chrom bildet. Ungeachtet diese Verbindungen nicht mit vollem Grunde zur Klasse der Salze gerechnet werden können, so werde ich sie doch unter den Haloïdsalzen des Chroms abhandeln, um nicht allzusehr Körper von analoger Zusammensetzung von einander zu trennen.

Die Verbindungen dieses Metalls mit Kohlenstoff, Bor und Kiesel sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sei, findet man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und vermischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen wird. Wenn man nachher den Quecksilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxyd zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst, durchfiltrirt, mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, und mit ein wenig Ammonium-Sulfhydrat vermischt, womit sie in einer verschlossenen Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird dadurch zu Oxyd reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt, und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxyd gefällt wird. Vor dem Löthrohre lässt sich das Chrom, selbst wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist, leicht entdecken; man schmilzt die Probe mit Borax, oder besser mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron; die Perle

bekommt dadurch eine schön smaragdgrüne Farbe *), die sie sowohl im Reductions- als im Oxydationsfeuer beibehält. Durch letzteren Umstand unterscheidet sich das Chrom vom Kupfer, welches nur im Oxydationsfeuer, und vom Uran, welches nur im Reductionsfeuer Grün hervorbringt.

In der Heilkunde wird das Chrom bis jetzt noch nicht gebraucht. Nach C. G. Gmelin äussert besonders die Chromsäure auf Thiere giftige Wirkungen. In der Porzellan- und Email-Malerei wird das Chromoxyd als grüne Farbe angewendet. Es verträgt jeden Temperaturgrad, ohne verdorben zu werden, was mit dem Kupferoxyd nicht so allgemein der Fall ist. Ein grünes Email von Chromoxyd, auf Blätter von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Das chromsaure Bleioxyd ist eine der schönsten und haltbarsten gelben Farben, die nicht allein zum Malen und Lackiren, sondern auch zum Färben und Drucken der Zeuge gebraucht, und fabrikmässig bereitet wird.

5. Vanadin. (*Vanadium.*)

Das Vanadin ist 1830 von Sefström in einem schwedischen Stabeisen entdeckt worden, welches sich durch seine ausserordentliche Geschmeidigkeit auszeichnet, und welches aus dem Eisenerze vom Taberg, unfern Jönköping in Småland, gewonnen wird. Der Name dieses neuen Metalles ist von Vanadis, einer scandinavischen Gottheit, abgeleitet. Man weiss noch nicht, in welcher Form und in welchem Verbindungszustand das Vanadin in dem Taberger Eisenerze enthalten ist. Es findet sich ferner in einem Bleierz von Zimapan in Mexico. Del Rio, welcher schon 1801 dieses Mineral analysirte, machte damals bekannt, dass er darin ein neues Metall entdeckt habe, welches er Erythronium nannte; Collet Descotils aber, welcher kurz nachher dasselbe Mineral analysirt hatte, erklärte, das Erythronium sei nur ein unreines Chrom. Hierauf nahm Del Rio selbst die Meinung des französischen Chemikers an, und betrachtete das Mineral als ein basisches chromsaures Bleioxyd, so, dass das Metall, nahe daran, entdeckt zu werden, den Chemikern noch 30 Jahre lang unbekannt blieb. Nach der Entdeckung des Vanadins

*) Das Chromoxyd ist das Färbende im Smaragd.

durch Sefström erkannte Wöhler zuerst, dass das Mineral von Zimapan Vanadinsäure, und nicht Chromsäure, enthalte. Ganz neuerlich endlich ist dasselbe Mineral auch zu Wanlokhead in Schottland gefunden worden. — Ich habe Gelegenheit gehabt, die Eigenschaften dieses Metalls und seiner Verbindungen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und wurde dazu von Hrn. Sefström mit dem nöthigen Material versehen.

Sefström, welcher gefunden hatte, dass die beim Frischen des Taberger Roheisens abfallenden Frischschlacken mehr Vanadin enthielten, als das Eisen selbst, bediente sich dieser Schlacken zur Darstellung des Metalls, welches als Vanadinsäure darin enthalten ist. In dieser Absicht verfährt er folgendermaassen: Die Schlacke wird fein gepulvert, und mit dem gleichen Gewichte Salpeter und dem doppelten Gewichte kohlensaurem Natron gemengt; dieses Gemenge wird eine Stunde lang einer heftigen Glühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert, mit kochendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit filtrirt, das überschüssige Alkali darin mit Salpetersäure neutralisirt, und alsdann mit Chlorbarium oder essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag ist vanadinsaure Baryterde oder vanadinsaures Bleioxyd, und enthält ausserdem Phosphorsäure, Kieselsäure, Zirconerde und Thonerde. Noch feucht wird er mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt; die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkelroth. Nachdem man das Gemenge ½ Stunde lang hat digeriren lassen, filtrirt man, giesst zur Flüssigkeit Alkohol, und digerirt wiederum. Unter Bildung von Aether, wird die Vanadinsäure zum basischen Oxyd reducirt, dessen Auflösung blau ist. Man filtrirt und lässt die blaue Auflösung abdampfen; sobald sie syrupdick zu werden anfängt, vermischt man sie in einem Platingefäss mit ein wenig Fluorwasserstoffsäure, um dadurch einen Antheil Kieselsäure auszutreiben, der sich nicht wohl auf andere Weise entfernen lässt. Alsdann setzt man das Abdampfen über offenem Feuer fort, und treibt zuletzt die Schwefelsäure durch Rothglühhitze aus. Was zurückbleibt, ist unreine Vanadinsäure. Man schmilzt sie mit salpetersaurem Kali, welches man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt. Die Vanadinsäure vereinigt sich mit dem Kali und treibt die Salpetersäure aus; mit dem Zusatze von

Salpeter fährt man so lange fort, bis man sieht, dass eine herausgenommene kleine Probe der Masse nach dem Erkalten nicht mehr roth ist. Man kann hierzu auch die kohlensauren Alkalien nehmen; aber bei Anwendung von Salpeter bleiben Zirconerde und Thonerde bei Auflösung des vanadinsauren Kali's besser ungelöst. Man löst alsdann die Masse in Wasser auf, filtrirt und wäscht den Rückstand ein wenig, der noch vanadinhaltig und darum nicht wegzuwerfen ist. In die filtrirte Flüssigkeit stellt man ein Stück Salmiak, gross genug, um nicht ganz aufgelöst zu werden. In dem Maasse, als sich dieses Salz auflöst, sieht man einen pulverigen, weissen Niederschlag sich bilden, der vanadinsaures Ammoniak, und in einer mit Salmiak gesättigten Flüssigkeit unlöslich ist. Das phosphorsaure Ammoniak bleibt aufgelöst; ist aber die Flüssigkeit alkalisch, wie es der Fall ist, wenn man sich zur Auflösung der Vanadinsäure eines kohlensauren Salzes bedient hat, so schlägt sich stets ein, in einer alkalischen Flüssigkeit unlösliches, basisches phosphorsaures Ammoniak mit nieder. Das vanadinsaure Ammoniak wird zuerst mit einer Salmiaklösung, und darauf, zur Entfernung dieses Salzes, mit Alkohol von 0,86 gewaschen. Man löst es von Neuem in siedendem, etwas ammoniakhaltigem Wasser auf, filtrirt und lässt krystallisiren. Aus diesem Salze gewinnt man alsdann Vanadinsäure oder Vanadinoxyd, wenn man es, für den ersteren Fall, in offenen, für den letzteren in verschlossenen Gefässen erhitzt.

Der oben erwähnte Rückstand ist eine basische Verbindung von Vanadinsäure mit Thonerde, Zirconerde und Kieselsäure. Das Vanadin erhält man daraus durch Behandlung mit einem Sulfhydrat von Alkali, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel. Es bildet sich Kalium-Sulfovanadat, aus welchem man das Vanadinsulfid durch eine andere Säure, z. B. Schwefelsäure, niederschlagen kann.

Das Vanadin ist auf dem gewöhnlichen Wege, nämlich durch Erhitzen seines Oxydes in einem Kohlentiegel, nur sehr schwer zu reduciren; denn das Oxyd reducirt sich nur da, wo es in unmittelbarer Berührung mit der Kohle ist, und die innere Masse ist ein Suboxyd, welches bei einer Temperatur, bei welcher Mangan in Fluss geräth, unschmelzbar ist.

Mit Kalium ist die Reduction leicht zu bewirken; man

legt Stücke geschmolzener Vanadinsäure mit, dem Volumen nach, gleich viel Kalium in einen Porzellantiegel, befestigt auf denselben den Deckel, und erhitzt über der Spirituslampe. Die Reduction geschieht fast in einem Augenblick und mit einer Art von Detonation. Den erkalteten Tiegel legt man in Wasser, welches das Kali auflöst, und das reducirte Vanadin bringt man auf ein Filtrum. Es bildet ein schwarzes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, und bekommt unter dem Polirstahl grauen Metallglanz. Aber auf diese Art bekommt man von dem wahren Ansehen des reducirten Metalles eben so wenig eine Vorstellung, als man eine Idee von dem Ansehen des compacten Goldes haben würde, wenn man es nur in seinem durch Eisensalze gefällten, pulverigen Zustand kennte.

Wendet man dagegen zur Reduction des Vanadins eine von H. Rose für das Titan entdeckte Reductionsmethode an, so erhält man in jener Hinsicht ein genügenderes Resultat als mit Kalium. Zu diesem Endzwecke bereitet man sich Vanadinchlorid, indem man Chlorgas über ein wohl getrocknetes Gemenge von Vanadinoxyd und Kohle leitet. Das Chlorid, ein flüchtiges, rauchendes Liquidum, bringt man in eine, in der Mitte einer Glasröhre ausgeblasene Kugel, und lässt durch dieselbe so lange einen Strom von trocknem Ammoniakgas streichen, bis das Chlorid gänzlich gesättigt ist, was sehr rasch und unter Wärmeentwickelung vor sich geht. Alsdann setzt man eine Spirituslampe unter die Kugel, indem man fortwährend Ammoniakgas hindurchstreichen lässt. Es sublimirt sich Salmiak, den man aus der Röhre austreiben kann, indem man dieselbe mit einer anderen Spirituslampe erhitzt. Das reducirte Vanadin bleibt in der Kugel, nur ein geringer Theil reducirt sich in dem erhitzten Theil der Röhre. Beim Zerbrechen der Kugel findet man das Vanadin in Gestalt einer silberweissen Masse, welche auf der Seite vom Glase spiegelnd ist und die Farbe von polirtem Stahl besitzt. Hatte man nicht vollständig Luft und Feuchtigkeit vermieden, so findet man mitten in der Masse eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers, welches Vanadinsuboxyd ist und sich leicht abscheiden lässt.

Das Vanadin ist weiss und gleicht, wenn seine Oberfläche polirt ist, ziemlich dem Silber oder dem Molybdän, welches unter allen Metallen die grösste Aehnlichkeit mit ihm

ihm hat. Es ist nicht geschmeidig und lässt sich leicht in ein eisengraues Pulver verwandeln. Ich besass dieses Metall weder in hinreichender Menge, noch in passender Form, um davon das specifische Gewicht bestimmen zu können. Es ist ein guter Leiter der Elektricität und gegen Zink stark negativ. Das durch Reduction mit Kalium dargestellte pulverförmige Vanadin entzündet sich noch vor dem Rothglühen, und verbrennt lebhaft zu einem schwarzen, nicht geschmolzenen Oxyd. Das Vanadin wird von Salpetersäure und von Königswasser leicht aufgelöst; die Auflösung hat eine schöne blaue Farbe. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen es durchaus nicht an, selbst nicht im concentrirten und kochenden Zustande. Eben so wenig oxydirt es sich auf Kosten der Alkali-Hydrate; bei abgehaltenem Luftzutritt kann man es damit bis zum Rothglühen erhitzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Weder aus den Auflösungen des Vanadinoxyds in Säuren, noch aus der Auflösung der Vanadinsäure in überschüssigem kaustischen Kali, vermag Zink das Vanadin niederzuschlagen.

Das Atom des Vanadins wiegt 856,892 und wird mit V bezeichnet. Es hat drei Oxydationsstufen, nämlich:

1. *Vanadinsuboxyd.* Man erhält es durch Reduction der Vanadinsäure durch Wasserstoffgas bei Rothglühhitze, oder durch Schmelzen dieser Säure in einer in einem Stück Kohle angebrachten Vertiefung. Im ersteren Falle behält das Suboxyd die Gestalt und den Glanz der Krystallfacetten der Säure, aber es wird schwarz. In letzterem Falle erhält man das Oxyd in Gestalt einer zusammenhängenden, leicht pulverisirbaren Masse von halb metallischem Glanz und der Farbe des Graphits. Von Wasserstoffgas wird das Suboxyd nicht bei der höchsten Temperatur zersetzt, bis zu welcher man eine Porzellanröhre in einem kleinen Windofen erhitzen kann. Dieses Suboxyd ist, auf welche Art es gebildet sein mag, wenn es nur zusammenhängend ist, ein guter Leiter der Elektricität, und übertrifft als negativer Elektromotor bei Weitem das Kupfer, und selbst das Gold und Platin. Bis jetzt hat es mit keinem andern Körper, weder mit Säuren noch mit Basen, verbunden werden können. Das durch Wasserstoffgas reducirte oxydirt sich nach und nach an der Luft, ohne sein Ansehen zu verändern; je weniger hoch die Tem-

peratur war, wobei es sich bildete, um so rascher geht diese Oxydation vor sich. Man bemerkt dieselbe, wenn man es nachher in Wasser legt; dieses wird schön grün davon gefärbt, indem es eine weiter unten anzuführende Verbindung auflöst. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Suboxyd und verbrennt zu einer schwarzen, ungeschmolzenen Masse. Durch Chlorgas wird es in Vanadinchlorid und Vanadinsäure verwandelt. Es besteht aus 1 Atom Vanadin und 1 At. Sauerstoff, V̇, sein Atom wiegt 956,892, und es enthält 89,538 Procent Vanadin und 10,862 Procent Sauerstoff; oder 100 Theile Metall sind darin mit 11,6845 Sauerstoff verbunden.

2. *Vanadinoxyd.* Um auf trocknem Wege reines Vanadinoxyd darzustellen, vermischt man innig 9½ Th. Vanadinsuboxyd mit 11½ Th. Vanadinsäure, und erhitzt das Gemisch bis zum Weissglühen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. Auch kann man es erhalten, wenn man vanadinsaures Ammoniak so lange in einer Retorte erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann ist es aber niemals rein, sondern theils mit Suboxyd gemengt, theils mit Vanadinsäure verbunden. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung eines blauen Vanadinsalzes, nachdem man es zuvor mit Schwefelwasserstoff, Zucker oder Alkohol behandelt hat, um darin alle möglicherweise vorhandene Vanadinsäure zu zerstören. Man schlägt eine solche Auflösung durch kohlensaures Natron nieder, von dem man nur einen sehr geringen Ueberschuss zusetzt. Es entsteht ein grauweisser Niederschlag, den man auf ein Filtrum bringt, wo man ihn mit Hülfe eines, im letzten Theile beschriebenen, kleinen Waschapparats auswäscht, welcher das Filtrum beständig mit Wasser angefüllt erhält und dadurch die Einwirkung der Luft auf den Niederschlag verhindert. Man presst ihn alsdann zwischen zusammengelegtem Löschpapier aus und trocknet ihn im luftleeren Raume. Er ist grau, mit einem Stich in's Bräunliche; er ist Vanadinoxyd-Hydrat, zuweilen Spuren von Kohlensäure enthaltend. Im luftleeren Raum bis zum Rothglühen erhitzt, giebt es Wasser und lässt das Oxyd in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, welches weder das geröthete Lackmuspapier bläut, noch das blaue röthet. Das Vanadinoxyd ist nicht schmelzbar bei einer Temperatur, wobei Glas erweicht. In Wasser ist es unlöslich; lässt man es aber

lange darin liegen, so färbt sich das Wasser, zufolge einer höheren Oxydation des Oxyds, nach und nach grün. Das Hydrat oxydirt sich rasch an der Luft, und wird zuerst braun und darauf grün; nach dem Trocknen wird es schwarz. Es wird davon weiter unten die Rede sein. Das Vanadinoxyd löst sich, nachdem es erhitzt worden ist, nur langsam, aber vollständig in den Säuren auf. Die Auflösung ist blau und das Oxyd ist darin als Basis enthalten. Allein es verbindet sich auch mit den Basen und bildet Salze, die man vanadinigsaure nennen kann. Von den kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst; die dunkelbraune Auflösung enthält ein vanadinsaures und ein zweifach kohlensaures Salz. Auch von den zweifach kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst, aber mit blauer Farbe; wie es scheint, enthält diese Auflösung ein neutrales kohlensaures Doppelsalz von Vanadinoxyd und Alkali.

Das Vanadinoxyd besteht aus 1 Atom Vanadin und 2 At. Sauerstoff, V̈, sein Atom wiegt 1056,892, und es enthält 81,056 Procent Vanadin und 18,944 Procent Sauerstoff, oder 100 Th. Metall sind darin mit 23,369 Sauerstoff verbunden; es enthält also doppelt so viel Sauerstoff als das Suboxyd.

3. *Vanadinsäure.* Man bereitet sie aus dem vanadinsauren Ammoniak, indem man es in einem offenen Platintiegel, unter öfterem Umrühren, bis zum Glühen erhitzt. Das Salz zersetzt sich, wird zuerst schwarz, und nimmt alsdann, in dem Maasse, als es Sauerstoff aus der Luft absorbirt, eine rothbraune Farbe an, die beim Erkalten zunehmend blasser wird und zuletzt in Rostfarbe übergeht. Je feiner das Ammoniaksalz gepulvert ist, um so blasser fällt die Farbe der Säure aus. Die so erhaltene Säure nimmt durch Zerreiben die Farbe von Eisenoxydhydrat an, wie es sich auf in Wasser getauchtem Eisen bildet. Sie ist geschmack- und geruchlos. Sie röthet stark das befeuchtete Lackmuspapier. Bis zum Glühen erhitzt, schmilzt sie; sie kann alsdann Weissglühhitze ertragen, ohne Sauerstoff zu verlieren, wenn man sie vor dem Einfluss brennbarer Substanzen schützt. Die geschmolzene Säure krystallisirt beim Erkalten und zeigt dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung. Sie erstarrt nämlich bei einem im Tageslicht nicht mehr leuchtenden Temperaturgrade; so wie aber das Erstarren be-

ginnt, breitet sich ein leuchtender Ring von dem Umkreise der Masse nach ihrem Mittelpunkte zu aus, wo, zufolge des Freiwerdens der gebundenen Wärme, die Masse so lange rothglühend bleibt, als die Krystallisation dauert. Beim Erstarren zieht sich die Säure beträchtlich zusammen und löst sich leicht vom Tiegel ab. Sie besitzt alsdann eine gelblichrothe Farbe und besteht gänzlich aus einer Verwebung von einzelnen Krystallnadeln. Oefters findet man darin Höhlungen, die mit kleinen, vollkommen regelmässigen Krystallen ausgekleidet sind, deren Form und Grösse sich leicht bestimmen liesse, wenn man den Versuch mit einer Masse von etwa 20 Grammen anstellen würde. Die geschmolzene Vanadinsäure ist an den Kanten mit gelblicher Farbe durchscheinend. Ist sie unrein, oder war sie theilweise zu Oxyd reducirt, so krystallisirt sie nicht mehr; allein im Augenblicke der Erstarrung bilden sich darauf blumenkohlartige Auswüchse, und die erstarrte Masse ist schwärzlich. Enthält die Säure eine sehr kleine Menge Oxyd, so krystallisirt sie zwar, bekommt aber dann einen Stich in's Violette. Die Vanadinsäure ist ein Nichtleiter für die Elektricität. In Wasser ist sie ein wenig löslich, und färbt dasselbe hellgelb. Schüttet man die pulverige Säure unter starkem Umrühren in Wasser, so vertheilt sie sich darin in dem Grade, dass sie damit eine trübe, gelbe Flüssigkeit bildet, die sich erst nach mehreren Tagen klärt. 1000 Theile kochendes Wasser lösen kaum 1 Th. Vanadinsäure auf; die Auflösung bleibt beim Erkalten klar. Beim Verdunsten setzt sich die Säure in concentrischen, rothen Ringen ab. Die letzten Antheile geben microscopische, gelbliche Krystalle, die aber beim Erhitzen grün werden. Diess ist eine Verbindung von Vanadinsäure mit Vanadinoxyd, wahrscheinlich entstanden durch die reducirende Wirkung des in der Luft schwebenden Staubes. Es ist überhaupt nicht möglich, die Vanadinsäure auf nassem Wege krystallisiren zu lassen, so wie es auch nicht möglich ist, sie aus einer aufgelösten Verbindung isolirt zu erhalten, da sie sich ebensowohl mit den Säuren als mit den Basen verbindet. Sie lässt sich leicht zu Oxyd reduciren, besonders unter dem Einflusse einer Säure. Die rothe Salpetersäure, die schweflige Säure, mehrere Pflanzensäuren, namentlich Oxalsäure und Weinsäure, ferner Zucker, Alkohol etc. bewirken

diese Reduction bei mässiger Wärme. Die Chlorwasserstoffsäure löst sie auf und färbt sich damit orangeroth; nach und nach aber entwickelt die Flüssigkeit Chlor und bekommt dann die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen. Auf der Kohle vorm Löthrohre geschmolzen, giebt die Vanadinsäure eine zusammenhängende Masse von dem Ansehen des Graphits, welche Vanadinsuboxyd ist. Mit dem phosphorsauren Ammoniak-Natron giebt sie ein schönes grünes Glas, welches, so lange es heiss ist, braun erscheint. Die blaue Farbe der Vanadinsalze kann nicht hervorgebracht werden, selbst nicht, wenn man dem Flusse metallisches Zinn zusetzt. Mit Borax giebt sie ebenfalls ein grünes Glas. Durch diese Reaction gleicht das Vanadin dem Chrom, aber die mit Vanadin hervorgebrachte grüne Farbe kann in der Oxydationsflamme in Gelb umgeändert werden, was mit dem Chrom nicht der Fall ist. Diese Farben-Veränderung ist besonders mit dem Boraxglas leicht zu bewirken. Mit kohlensaurem Natron lässt sich die Vanadinsäure nicht zu Metall reduciren.

Die Vanadinsäure besteht aus 1 Atom Vanadin und 3 At. Sauerstoff, $\dot{V}$, ihr Atom wiegt 1156,892, und sie enthält 74,0449 Procent Vanadin und 25,9551 Procent Sauerstoff, oder 35,0533 Sauerstoff auf 100 Metall. Letzteres ist also darin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Suboxyd verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalte, nämlich 8,6517.

4. *Intermediäre Oxyde des Vanadins.* Wie oben erwähnt wurde, erlangen das Suboxyd und das Oxyd des Vanadins durch den Einfluss der Luft die Eigenschaft, das Wasser grün zu färben. Vanadinsäure und Vanadinoxyd verbinden sich in verschiedenen Proportionen mit einander; zwei dieser Verbindungen besitzen die Eigenschaft, mit Wasser eine schön grüne Auflösung zu bilden. Andere Verbindungen sind purpur- und orangefarben. Durch den Einfluss der Luft gehen sie von der einen Oxydationsstufe zu einer andern, höheren über.

a. *Purpurfarbenes Oxyd.* Lässt man Vanadinoxydhydrat 24 Stunden lang in einer nicht vollkommen verschlossenen Flasche, und giesst alsdann ein wenig Wasser darauf, so färbt sich dieses grün. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, und giesst, nachdem die grüne Flüssigkeit abfiltrirt ist, frisches Wasser darauf; die alsdann ablaufende Flüssig-

keit ist viel dunkler und bräunlich; eine neue Menge Wasser nimmt eine ziemlich schöne Purpurfarbe an, und hat man auf diese Weise das Waschen einige Zeit lang fortgesetzt, so läuft das Wasser farblos durch. Setzt man den Rückstand einige Zeit lang der Luft aus, so erlangt er von Neuem die Eigenschaft, die erwähnte Erscheinung zu zeigen und von Neuem eine purpurrothe Auflösung zu geben. Dieselbe enthält nur sehr wenig Materie aufgelöst; in einer vollen, luftdicht verschlossenen Flasche erhält sie sich, an der Luft aber wird sie bald grün und alsdann gelb. Die Vanadinsäure scheint darin mit der grössten Menge Vanadinoxyds, die sie auflöslich zu machen vermag, verbunden zu sein. Man könnte diese Verbindung ein basisches vanadinsaures Vanadinoxyd nennen.

b. *Vanadinsaures Vanadinoxyd*, $\ddot{V}\ddot{V}^2$. Lässt man das Vanadinoxyd an offener Luft trocknen und digerirt es nachher in einer kleinen Menge Wasser, so nimmt dieses eine schöne grüne, aber so tiefe Farbe an, dass die Flüssigkeit undurchsichtig scheint. Die filtrirte Auflösung hinterlässt nach dem Verdunsten im luftleeren Raume eine schwärzliche, gesprungene, nicht im Mindesten krystallinische Masse, die sich wieder vollständig im Wasser auflöst. Dieselbe Verbindung erhält man beim Vermischen eines aufgelösten neutralen Vanadinoxydsalzes mit der Auflösung von neutralem vanadinsauren Kali. Wenn die Auflösungen etwas concentrirt sind, so setzt sich ein grosser Theil der neuen grünen Verbindung in Gestalt eines dunkeln Pulvers ab, und wenn die Flüssigkeit zu verdünnt ist, um einen Niederschlag geben zu können, so erhält man einen, wenn man Salmiak darin auflöst. In wasserfreiem Alkohol ist der Niederschlag unlöslich, er löst sich aber in Alkohol von 0,86. Die Auflösungen dieser Verbindungen besitzen, wenn sie bis zur völligen Durchsichtigkeit verdünnt sind, eine schöne grüne Farbe. Eine kleine Menge Alkali macht die Farbe dunkler, scheint aber die grünliche Verbindung nicht zu zerstören. Ein Zusatz von überschüssigem kaustischen Alkali bewirkt in Kurzem einen braunen Niederschlag, der ein vanadinsaures Alkalisalz ist. Neutrales kohlensaures Kali und Natron ändern die grüne Farbe in Braun um, ohne etwas zu fällen; ein Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak zerstört nicht die

Farbe. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Vanadinoxyd mit Vanadinsäure vermischt und digerirt, und endlich kann sie auf trocknem Wege hervorgebracht werden, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von $10\frac{1}{2}$ Th. Vanadinoxyd und $23\frac{1}{10}$ Th. Vanadinsäure. Die Masse schmilzt und bildet ein dunkelgrünes Glas, dessen Pulver sich nach und nach in Wasser auflöst.

c. *Zweifach vanadinsaures Vanadinoxyd*, $\ddot{V}\ddot{V}^4$. Man erhält diese Verbindung beim Vermischen eines neutralen Vanadinoxydsalzes mit der von zweifach vanadinsaurem Kali. Dieses Salz ist, wie das vorhergehende, grün, und scheint im festen Zustande noch dunkler zu sein, aber seine Auflösung in Wasser ist gelblich-grün. Es ist nicht so löslich wie das vorige, und wird durch Salmiak vollständiger niedergeschlagen.

d. *Orangefarbenes vanadinsaures Vanadinoxyd.* Alle purpurfarbenen und grünen Verbindungen oxydiren sich an der Luft, besonders im sehr verdünnten Zustande. Zuerst werden sie grünlich-gelb und darauf orangefarben. Durch freiwillige Verdunstung geben sie blass orangegelbe Krystalle, die beim Erhitzen unter Wasserverlust grün werden. $22\frac{1}{2}$ Th. Wasser können 1 Th. dieser orangefarbenen Verbindung aufgelöst behalten, die demnach weit löslicher ist, als die Vanadinsäure für sich.

Schwefelvanadin. Die Verwandtschaft des Vanadins zum Schwefel äussert sich bei wenig erhöhter Temperatur nur schwach; der Schwefel destillirt von dem Metalle ab, ohne dass eine Vereinigung stattfindet, und selbst dann bildet sich kein Schwefelvanadin, wenn man das Metall bis zum Glühen in einer Atmosphäre von Schwefelgas erhitzt. Indessen giebt es mehrere andere Wege, um Schwefelungsstufen des Vanadins zu erhalten. Bis jetzt giebt es deren nur zwei, proportional dem Oxyde und der Säure. Beide sind Sulfide.

1. *Vanadiniges Sulfid.* Auf trocknem Wege bildet es sich, wenn man Vanadinsuboxyd bis zum Glühen in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Unter Entwickelung von Wasser und Wasserstoffgas und selbst Abscheidung von Schwefel, verwandelt sich das Vanadin langsam in Sulfid. Dasselbe ist schwarz; es lässt sich zusammendrücken und

wird glänzend, jedoch nicht metallglänzend. Auf einem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme und hinterlässt auf dem Platin eine am äusseren Rande schön blaue, und näher gegen die Probe hin purpurfarbene Haut, die sich nicht mit Wasser wegnehmen lässt, welche aber beim Erhitzen bis zum Glühen wieder verschwindet, unter Zurücklassung von microscopischen Tröpfchen von Vanadinsäure. In diesem Zustande ist das vanadinige Sulfid sowohl in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, als in den kaustischen Alkalien ganz unlöslich. Von Salpetersäure wird es in schwefelsaures Vanadinoxyd umgewandelt.

Die Vanadinoxydsalze werden nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; aber durch die Sulfhydrate werden sowohl sie als das Vanadinoxydhydrat in Sulfovanadite, die sich im Wasser lösen, verwandelt; die Auflösung hat eine eben so reiche Purpurfarbe wie die übermangansauren Salze. Säuren bewirken in diesen Auflösungen einen braunen Niederschlag, der sich bald ansammelt und dann schwarz erscheint. Er ist das vanadinige Sulfid. Es kann, ohne sich zu verändern, ausgewaschen und getrocknet werden. In den alkalischen Hydraten, sowie in den alkalischen Schwefelbasen und Sulfhydraten, löst es sich mit Purpurfarbe auf. In der Siedhitze wird es auch von den kohlensauren Alkalien aufgelöst, aber die Farbe dieser Auflösung ist bräunlichgelb. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nicht zersetzt, wiewohl fast jedes Mal die Flüssigkeit, woraus es gefällt wurde, eine bläuliche Farbe behält, zufolge der Zersetzung einer kleinen Menge des im Entstehungszustande begriffenen Sulfids. Es besteht aus 1 Atom Vanadin und 2 At. Schwefel, $\ddot{V}$, sein Atom wiegt 1259,216, und es enthält 68,023 Procent Vanadin und 31,977 Procent Schwefel.

2. *Vanadinsulfid.* Die Verwandtschaft des Schwefels zum Vanadin ist so schwach, dass, wenn man in die wässrige Auflösung der Vanadinsäure Schwefelwasserstoffgas leitet, nur ein inniges Gemenge von Vanadinoxyd und Schwefel gefällt wird, aus welchem Säuren das erstere ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ausziehen und den Schwefel zurücklassen. Um Vanadinsulfid zu erhalten, muss man Vanadinsäure in einem Alkali-Sulfhydrat auflösen, oder die Auflösung eines neutralen vanadinsauren Alkali's durch Schwefelwasserstoffgas

zersetzen, und alsdann das Vanadinsulfid durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure niederschlagen. Die Farbe des Niederschlags ist braun, aber viel weniger dunkel als die des vorhergehenden Sulfids, und dabei ist es sonderbar, dass sich bei dem Zusatz von Säure eine weit grössere Menge des Vanadinsulfids im Entstehungszustande zersetzt, als es unter denselben Umständen mit dem vorhergehenden Sulfid der Fall ist. Das Vanadinsulfid kann getrocknet und ohne Veränderung aufbewahrt werden. Es sieht schwarz aus, sein Pulver aber ist braun. Bei erhöhter Temperatur giebt es Schwefel und verwandelt sich in vanadiniges Sulfid. Es hat dieselben Auflösungsmittel, aber die Lösung hat eine dunklere Farbe, ähnlich dunklem Bier. Von Schwefelsäure wird es nicht zersetzt. Es besteht aus 1 At. Vanadin und 3 At. Schwefel, $\dddot{V}$, sein Atom wiegt 1460,398, und es enthält 58,647 Procent Vanadin und 41,353 Procent Schwefel.

Phosphorvanadin. Das Vanadin kann in Phosphorgas bis zum Glühen erhitzt werden, ohne sich mit Phosphor zu verbinden; erhitzt man aber phosphorsaures Vanadinoxyd bis zum Weissglühen in einem Kohlentiegel, so wird es zu Phosphorvanadin reducirt, welches auf diese Weise eine poröse graue nicht geschmolzene Masse bildet, die durch Druck den Glanz von Graphit annimmt.

Die Verbindungen des Vanadins mit den *Salzbildern* folgen unter den Haloïdsalzen dieses Metalles.

Verbindungen des Vanadins mit den Metallen. Dieser Theil der Geschichte des Vanadins ist noch unerforscht. Ich habe im Allgemeinen gefunden, dass sich das Vanadin leicht mit andern Metallen vereinigt; ich brauchte nur gewisse vanadinsaure Metalloxyde vor dem Löthrohre zu schmelzen um sie zu Vanadin-Metallen zu reduciren; diese aber waren nicht geschmeidig. Bei den Arbeiten mit Vanadin in Platintiegeln vereinigt sich öfters das Platin oberflächlich mit Vanadin, ohne dass es dadurch weder seine Farbe, noch seinen Glanz verändert; erhitzt man es aber alsdann bis zum Rothglühen, so bedecken sich die legirten Theile mit einer Schicht von geschmolzener Vanadinsäure, welche die fernere Oxydation verhindert. Indem man einen solchen Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, alsdann mit Kali wäscht, und dieses Verfahren 5- bis 6mal wiederholt, gelingt es, das Vanadin wieder

wegzuschaffen. Durch Behandlung des Tiegels mit schmelzendem zweifach schwefelsauren Kali, oder mit einem Gemenge von Borax und Salpeter, erreicht man nicht so vollkommen den Zweck. Uebrigens werden die Tiegel nicht weiter dadurch verdorben.

6. Molybdän. (*Molybdänum.*)

Das Molybdän ist im Jahre 1778 von Scheele in einem Mineral entdeckt worden, welches bis dahin, wegen seiner Aehnlichkeit mit Graphit, mit diesem verwechselt worden war, und dem er daher den griechischen Namen des Graphits, Molybdäna, gab. Es besteht aus Molybdän und Schwefel. Ausserdem findet sich dieses Metall auch noch im Gelbbleierz, welches molybdänsaures Bleioxyd ist. Die Reduction der Molybdänsäure zu Metall gehört indessen nicht Scheele, sondern einem andern schwedischen Chemiker Hjelm an, welcher viele Versuche darüber anstellte. Nach Hjelm ist das Molybdän von Bucholz untersucht worden, dessen Arbeit darüber uns mit der Entdeckung des braunen und des blauen Molybdänoxyds bereicherte, und ausserdem zerstreute Beobachtungen enthielt, welche zeigten, dass noch Vieles näher zu ermitteln blieb, was ich in dem Folgenden, durch die Resultate einiger eigenen Versuche auf eine befriedigende Art aufklären zu können hoffe.

Das Molybdän hat zum Sauerstoff geringe Verwandtschaft und ist leicht zu reduciren. Seine Oxyde, in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gelegt, werden bei starker Glühhitze vollkommen und durch die ganze Masse zu Molybdänmetall reducirt, aber dieses ist äusserst strengflüssig. Wird geschmolzenes saures molybdänsaures Kali in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gegossen, und derselbe dann vor dem Gebläse erhitzt, so erhält man einen porösen Regulus, welcher da, wo er die Kohle berührte, so wie auch auf der innern Seite aller Blasenräume, matt weiss und metallisch ist, ähnlich weiss gesottenem Silber. Inwendig ist er grau. Sowohl Hjelm als Bucholz glückte es, Molybdän in halbgeflossenem Zustande zu erhalten, und letzterer erhielt sogar abgerundete, kugelförmige Körner von $\frac{1}{4}$ Loth Gewicht. In diesem Zustande ist das Molybdän silberweiss, mattem Silber ähnlich; es kann aber polirt werden. Bucholz fand sein

spec. Gewicht von 8,615 bis 8,636. Das geschmolzene Molybdän ist im Bruche dicht, lässt sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es berstet, und erhält sich in der Luft unverändert.

Zu chemischem Behuf, wobei der Zusammenhang und geschmolzene Zustand des Metalles unwesentlich sind, erhält man es am besten durch Reduction der Säure oder des Oxyds mittelst Wasserstoffgas, wobei man leicht einige Unzen Molybdän auf einmal reduciren kann. Man legt Molybdänoxyd oder Molybdänsäure in ein Porzellanrohr, und leitet, über Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas darüber, während das Rohr zum Weissglühen erhitzt wird. Wenn sich kein Wasser mehr bildet, so wird die Operation abgebrochen und das Metall in einem fortfahrenden Strome von Wasserstoffgas erkalten gelassen. Man erhält dann das Molybdän in Gestalt eines aschgrauen Metallpulvers, welches Politur annimmt, die Elektricität leitet und von der Luft nicht verändert wird. — Das Molybdän wird auch vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Hülfe von kohlensaurem Natron reducirt.

Wird Molybdän in offenen Gefässen zum anfangenden Glühen erhitzt, so oxydirt es sich zu braunem Oxyd, und wenn die Hitze bei braunem Glühen lange anhält, so wird es, nach Bucholz, endlich blau. Bei einer noch höheren Temperatur oxydirt es sich zu Säure, wobei es glimmt, raucht und auf der Oberfläche krystallisirte Molybdänsäure absetzt. Das Molybdän wird nicht von verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure aufgelöst; in concentrirter Schwefelsäure aber löst es sich mit Entwickelung von schwefliger Säure zu einer braunen Masse auf; von Salpetersäure wird es oxydirt und zu salpetersaurem Molybdänoxyd aufgelöst, wenn das Metall im Ueberschuss ist; ist aber die Säure im Ueberschuss, so bildet sich Molybdänsäure, welche sich absetzt. Von Königswasser wird es mit Leichtigkeit aufgelöst. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat aufgelöst, und selbst im Schmelzen wird es dadurch nur sehr schwer und langsam unter Wasserstoffgasentwickelung oxydirt. Durch Salpeter wird es mit Heftigkeit oxydirt.

Das Atom des Molybdäns wiegt 598,520 und wird durch Mo ausgedrückt.

Sauerstoff-Verbindungen des Molybdäns. Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen: zwei Oxyde, welche Salzbasen sind, und eine Säure.

1. *Molybdänoxydul* wird erhalten, wenn ein molybdänsaures Salz in wenig Wasser aufgelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, bis dass sich die zuerst niedergefallene Molybdänsäure wieder aufgelöst hat, worauf die Flüssigkeit mit destillirtem Zink digerirt wird. Letzteres oxydirt sich dann auf Kosten der Molybdänsäure, und die Flüssigkeit wird zuerst blau, dann rothbraun und endlich schwarz, worauf sie, neben Chlorzink, ein Chlormolybdän enthält, aus welchem Alkali eine schwarze, flockige Materie fällt, welche Molybdänoxydulhydrat ist. Wenn das Zink lange auf die Flüssigkeit wirkt, so fällt es zuletzt Oxydhydrat aus, und die Flüssigkeit enthält dann nur Chlorzink. Man trennt das Oxydul vom Zinkoxyde dadurch, dass die Flüssigkeit zuerst mit der Menge kaustischen Ammoniaks gefällt wird, welche ungefähr zur Ausfällung des Oxyduls, mit Hinterlassung des Zinkoxyds, hinreichend ist, worauf die Flüssigkeit filtrirt wird. Das Oxydul wird zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser mehrere Male ausgewaschen, um das Zinkoxyd, welches anhängen könnte, wegzunehmen, hierauf wird es mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. Das Molybdänoxydulhydrat ist, wenn es eben auf das Filtrum genommen ist, schwarz, fängt aber während des Auswaschens an, heller und bräunlich zu werden, was von einer anfangenden höheren Oxydation herrührt. Wird es unter Wasser in einem offenen Gefässe aufbewahrt, so wird die obere Lage nach einigen Tagen rothbraun.

Das Zinkoxyd hängt dem Molybdänoxydul sehr hartnäckig an; man kann dieses aber ganz zinkfrei erhalten, wenn ein Molybdänoxydulsalz mit mehr Säure versetzt und mit einem Amalgam von Kalium geschüttelt wird, welches wenig Kalium enthält, so dass es nicht zu schnell zersetzt wird, worauf dann die schwarze Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

Man kann die geschmolzene oder krystallinische Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink zu Oxydul reduciren, ohne dass sie in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst

wird; aber hierzu ist dann eine längere Einwirkung erforderlich. Das Molybdänoxydul behält dann die schuppige Form der Säure bei, wird schwarz und sieht im Sonnenlichte dunkel messinggelb aus. Wird es auf's Filtrum genommen und gewaschen, so wird es sogleich rothbraun oder dunkel purpurfarben und beim Trocknen blau. Diese schnelle Oxydation ist bemerkenswerth, da sich das durch Ammoniak gefällte Oxydulhydrat nur sehr langsam oxydirt. Vermuthlich rührt diess daher, dass das reducirte Molybdänoxydul kein Wasser enthält, oder dass es die Form der Säure beibehält, wobei die durch den abgeschiedenen Sauerstoff entstandenen Räume offen stehen und dadurch eine schnellere Verbindung unterstützen. Ein kleiner Theil des zu Oxydul Reducirten löst sich mit dem Zink in der zugesetzten Säure auf. — Wird Molybdänmetall mit einem gleichen Gewichte von Molybdänoxyd vermischt und in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, so scheint das Gemenge völlig unverändert geblieben zu sein, und beide scheinen nicht auf einander zu wirken.

Das Molybdänoxydulhydrat ist in Säuren schwer auflöslich. Die Auflösung ist fast schwarz und undurchsichtig, wenn sie nicht mehr verdünnt ist. Sie schmeckt rein zusammenziehend, ohne Metallgeschmack, wenn sie zinkfrei ist. Wird das durch Ammoniak gefällte Molybdänoxydulhydrat im luftleeren Raume langsam erhitzt, so lässt es langsam sein Wasser entweichen; wird das übrigbleibende Oxydul, nachdem alles Wasser völlig entwichen ist, im leeren Raume zum anfangenden Glühen erhitzt, so fängt es Feuer und zeigt eine lebhafte, funkelnde Verbrennung, worauf das Oxydul mit einer pechschwarzen Farbe zurückbleibt. Es ist nun nicht mehr in Säuren auflöslich. An offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt schwach, mit Hinterlassung von Molybdänoxyd. Das mit Zink reducirte Oxydul bringt nicht diese Feuererscheinung hervor, was von dem Zinkoxyd herzurühren scheint, womit es verbunden ist, und welches das Ammoniak nicht auszuziehen vermag. Weder in kaustischem Alkali, noch in kohlensauren fixen Alkalien, ist das Oxydul auflöslich. Dagegen wird es von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wenn es damit aus seiner Auflösung in einer Säure gefällt und das kohlensaure Ammoniak im Ueberschusse zu-

gesetzt wird. Aus dieser Auflösung wird es wieder durch Kochen gefällt.

Das Molybdänoxydul besteht aus 1 Atom Molybdän und 1 At. Sauerstoff, Mo, sein Atom wiegt 698,520, und es enthält in 100 Theilen 85,69 Th. Metall und 14,31 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 16,713 Th. Sauerstoff auf.

2. *Molybdänoxyd.* Bucholz erhielt dasselbe, als er molybdänsaures Ammoniak in einen hessischen Tiegel einstampfte und es darin, wohl bedeckt, einer durch das Gebläse unterhaltenen, starken Hitze aussetzte. Das Oxyd bildet sich dann durch Reduction der Säure, auf Kosten des Wasserstoffs im Ammoniak, es bäckt durch die Hitze zusammen und bildet krystallinische, metallglänzende, dunkel kupferfarbene Schuppen von 5,666 spec. Gewicht. Dieses Oxyd enthält indessen eine Einmengung von Molybdänsäure, was daher kommt, dass ein Theil des Salzes sein Ammoniak ohne Zersetzung verliert. — Am leichtesten und in grösster Menge erhält man das Oxyd, wenn trockenes molybdänsaures Natron, welches, unbeschadet der Operation, einen Ueberschuss von Natron enthalten kann, sehr wohl mit fein geriebenem Salmiak vermischt und in einem bedeckten Platintiegel schnell erhitzt wird, bis sich kein Salmiakrauch mehr entwickelt. Man nimmt dann den Tiegel vom Feuer, übergiesst die erkaltete Masse mit Wasser, welches Kochsalz auflöst und ein braunes, fast schwarzes Pulver zurücklässt, welches hierauf mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali, zur Abscheidung der möglicherweise anhängenden Molybdänsäure, gekocht, abfiltrirt und ausgewaschen wird. Es stellt nun ein feines, schwarzes Pulver dar, welches nach dem Trocknen dunkelbraun und im Sonnenlichte purpurfarben und glänzend erscheint. — Das auf diese Weise erhaltene Oxyd ist in Säuren unauflöslich. Concentrirte Schwefelsäure und saures weinsaures Kali lösen gewöhnlich in der Digestion eine geringe Spur davon auf; nachdem diese aber aufgenommen ist, wird nichts mehr von dem Uebrigen aufgelöst, wie lange man sie auch zusammen digeriren mag. Salpetersäure verwandelt es in Molybdänsäure. Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. Auch wird es nicht auf nassem Wege von kaustischem Kali aufgelöst oder oxydirt.

Das Molybdänoxyd kann auch auf nassem Wege erhalten werden, und bildet dann ein Hydrat; in diesem Zustande verbindet es sich mit Säuren zu Salzen, und hat Charaktere, welche sich an dem geglühten Oxyd nicht entdecken lassen. Das Hydrat kann auf mehrfache Weise erhalten werden: 1) Wenn eine concentrirte Auflösung von Molybdänsäure in einer anderen Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, mit Pulver von Molybdänmetall digerirt wird, bis dass die Flüssigkeit, welche sich erst blau färbt, eine tief dunkelrothe Farbe angenommen hat, worauf das Hydrat mit Ammoniak ausgefällt werden kann. 2) Wenn Molybdänchlorid, welches man erhält, wenn man trockenes Chlorgas über Molybdänmetall leitet, in Wasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wird; und 3) wenn Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und mit Kupfer digerirt wird, bis dass alle Molybdänsäure aufgelöst ist. Die Auflösung ist dunkelroth und wird mit Ammoniak gefällt, welches in so grossem Ueberschuss zugesetzt wird, dass es das Kupferoxyd aufgelöst behält. Das gefällte Hydrat muss mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden.

Das Molybdänoxydhydrat ist rostroth und dem durch kaustisches Ammoniak gefällten Eisenoxyd so ähnlich, dass man sie dem blossen Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann. Man kann zu den neutralen Auflösungen des Molybdänoxyds in Säuren lange Alkali zusetzen, ehe der Niederschlag, welcher sich sogleich zeigt, aufhört, sich wieder aufzulösen. Diess rührt davon her, dass das Hydrat in Wasser auflöslich ist, und dass es sich nicht eher niederschlägt, als bis die Flüssigkeit mit einer gewissen Menge Salz vermischt ist, welches jenes aus der Auflösung verdrängt. Mit einigen Säuren scheint es auch auflösliche basische Salze zu geben. Wenn man das Hydrat auf dem Filtrum wäscht, so fängt das Waschwasser bald an, sich gelb zu färben, was immer mehr zunimmt, bis dass endlich das Hydrat gänzlich aufgelöst und mitgeführt wird. Es wird wieder gefällt, wenn die Auflösung in die zuerst durchgegangene salzhaltige Flüssigkeit kommt. Man muss es desshalb mit einer Auflösung von Salmiak waschen und diesen dann mit Alkohol wegspülen. Es löst sich zwar auch etwas in diesem auf, aber doch bei Weitem nicht so wie im Wasser.

Man trocknet es dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume, weil es sonst während des Trocknens leicht blau wird, wenigstens äusserlich. Lässt man das noch feuchte Hydrat auf Löschpapier an der Luft liegen, so wird es, in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit in das Papier zieht, auf der Oberfläche glänzend, wie ein Pflanzenextract, welches zu zerfliessen anfängt, und nimmt dabei zugleich eine dunklere Farbe an. Dieser Umstand beruht wirklich auf einer anfangenden, von einer höheren Oxydation begleiteten Zerfliessung, wobei eine blaue und auflöslichere Verbindung gebildet wird; übergiesst man das so veränderte Hydrat mit Wasser, so zieht dieses zuerst die blaue aus und man erhält eine grüne Auflösung; giesst man diese ab, so löst sich dann das Hydrat mit rother Farbe in Wasser auf. Es bedarf viel Wasser zur Auflösung, und die völlig gesättigte Auflösung ist dunkel roth. Wird sie in verschlossenen Gefässen einige Zeit, z. B. 3 bis 4 Wochen lang, aufbewahrt, so gelatinirt sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Wird diese Auflösung mit einer Auflösung von Salmiak vermischt, so wird das Hydrat vollkommen ausgefällt. Die Auflösung des Hydrats in Wasser röthet das Lackmuspapier, und diese Eigenschaft rührt nicht von einer fremden, mit aufgelösten, Säure her; denn wenn das Hydrat mit Salmiak gefällt wird, so verliert die Auflösung die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, während der Niederschlag dieselbe beibehält. Die Auflösung des Hydrats hat einen schwachen, gelinde zusammenziehenden und hintennach etwas metallischen Geschmack. Dem freiwilligen Verdampfen überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann ohne wesentliche Farbeveränderung ein, ausgenommen an den Rändern, wo sie blau oder grün wird. Das trockne Hydrat ist dunkelbraun, fast schwarz. Es ist nicht mehr in Wasser auflöslich, und die blau gewordenen Theile werden davon ausgezogen. Das trockne Hydrat giebt beim Erhitzen im luftleeren Raume sein Wasser ab, und es bleibt wasserfreies braunes Oxyd zurück. Ungeachtet der Eigenschaft des Hydrats, das Lackmuspapier zu röthen, besitzt es doch keine von den, die Säure auszeichnenden Eigenschaften. Es wird nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Dagegen löst es sich, gleich verschiedenen Erden und Metalloxyden, in kohlensaurem Alkali auf. Ist das Hydrat einmal gefällt,

so wird es nur in sehr geringer Menge von dem kohlensauren Alkali aufgelöst; wird aber ein Molybdänoxyd-Salz mit kohlensaurem Alkali im Ueberschuss gefällt, so wird die ganze Quantität des Niederschlags aufgelöst. Es ist hierbei nicht ein kohlensaures Salz, welches aufgelöst wird, denn das Oxyd verbindet sich nicht mit dieser Säure. Bicarbonat löst viel mehr als das einfache Salz auf, und wenn die mit ersterem gebildete Auflösung gekocht wird, so wird ein Theil des Aufgelösten gefällt. Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird durch Kochen vollkommen gefällt. Das Gefällte ist schwerer und heller gelb, als das mit kaustischem Ammoniak Gefällte, aber beim Auswaschen löst es sich wie dieses auf.

Lässt man eine Auflösung von Molybdänoxyd in kohlensaurem Alkali in einem offenen Gefässe stehen, so verliert sie allmählig ihre Farbe und verwandelt sich in molybdänsaures Salz. Die Salze des Molybdänoxyds mit Säuren sind in wasserhaltigem Zustande rostroth, aber in wasserfreiem sind sie fast schwarz, einige metallglänzend.

Das Molybdänoxyd besteht aus 1 Atom Molybdän und 2 At. Sauerstoff, $\dot{M}o$, sein Atom wiegt 798,520, und es enthält in 100 Theilen 74,95 Th. Molybdän und 25,05 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 33,40 Th. Sauerstoff auf.

3. *Molybdänsäure.* Diese wird aus dem, im Mineralreiche vorkommenden Schwefelmolybdän bereitet, welches so fein als möglich gepulvert und in einem umliegenden Tiegel so lange geröstet wird, als es noch nach schwefliger Säure riecht. Die Temperatur darf nicht höher als bis zum anfangenden Glühen gehen. Man erhält dann eine unreine Molybdänsäure in Gestalt eines schmuzig-gelben Pulvers. Sie wird durch Auflösung in kaustischem Ammoniak, Filtriren und Abdampfung der Auflösung gereinigt, wobei sich noch fremde Materien absetzen. Die Auflösung wird von Neuem filtrirt und zur Krystallisation abgedampft. Wenn man sie zum Erkalten hinstellt, wird noch etwas kaustisches Ammoniak zugesetzt, weil sich ein Theil davon während des Abdampfens verflüchtigt hat. Das krystallisirte Salz wird dann gelinde in einem offenen Tiegel mit der Vorsicht erhitzt, dass die Masse nicht schmilzt; hierdurch wird das Ammoniak ausgetrieben und die Säure bleibt rein zurück.

Die beste Art, die Säure rein zu erhalten, besteht indessen darin, dass man Molybdänoxyd mit Salpetersäure oxydirt, wobei man den Ueberschuss von Salpetersäure abraucht und den Rückstand gelinde glüht.

In diesem Zustande ist die Molybdänsäure eine weisse, leichte, poröse Masse, welche in Wasser zerfällt und sich in kleine, feine, seidenglänzende, im Sonnenlichte schimmernde Krystallschuppen zertheilt. Wird sie zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; nach dem Erkalten ist sie blass strohgelb und krystallinisch, so dass sie sich beim Zerbrechen in Krystallschuppen theilt. Ihr spec. Gewicht ist 3,49. Eine geringe Einmengung von Alkalien vermehrt die Leichtflüssigkeit der Säure. In bedeckten Gefässen erhitzt, verträgt sie starkes Glühen, ohne zu verfliegen. In offenen Gefässen dagegen raucht sie und sublimirt sich schon bei der Temperatur, wobei sie schmilzt, und ihre Oberfläche bekleidet sich mit Krystallschuppen von sublimirter Säure. Am besten erhält man die Säure sublimirt, wenn sie in einem Platintiegel erhitzt wird, welcher mit einem einwärts gebogenen Deckel bedeckt ist, in welchem man beständig Wasser erhält. Durch den, durch die Abkühlung auf dem Deckel in dem Tiegel unterhaltenen Luftstrom bilden sich eine Menge Krystallschuppen, welche sich an den Wänden des Tiegels ansammeln. Die sublimirte Molybdänsäure bildet farblose, durchsichtige Blätter oder Schuppen.

Die Molybdänsäure ist in geringem Grade in Wasser auflöslich, welches davon die Eigenschaft erhält, Lackmus zu röthen und schwach metallisch zu schmecken. Das Wasser nimmt indess nicht mehr als $\frac{1}{570}$ seines Gewichts davon auf. Sie verbindet sich nicht chemisch mit Wasser; die Säure, welche sich aus Salpetersäure absetzt, wenn Molybdän oder dessen Oxyd darin aufgelöst werden, enthält nur eine geringe Menge Feuchtigkeit, welche ihr nicht chemisch anzugehören scheint. Vor dem Glühen ist sie in Säuren auflöslich, mit welchen sie eigene Verbindungen giebt, worin sie gewissermaassen die Rolle einer Basis spielt. Diese Verbindungen sind im Uebrigen wenig bekannt. Von zweifachweinsaurem Kali wird auch die zuvor geschmolzene Säure durch Kochen mit Wasser aufgelöst.

Die Molybdänsäure besteht aus 1 Atom Molybdän und 3 At. Sauerstoff, M̈o, ihr Atom wiegt 898,520, und sie enthält in 100 Theilen 66,613 Th. Metall und 33,387 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen darin 50,12 Th. Sauerstoff auf. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist theils $\frac{1}{3}$ und theils $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. h. entweder 11,129 oder 5,564. Letztere findet bei ihren neutralen Salzen mit Alkalien statt, in welchem Falle sie der Kohlensäure gleicht, welche mit den Erden ein anderes Neutralitäts-Verhältniss hat, als mit den Alkalien.

Blaues Molybdänoxyd. Bei verschiedenen Metallen findet der Umstand statt, dass sich eine Oxydationsstufe mit einem andern Oxyd desselben Metalles verbinden kann, und die Verbindung scheint dann bei flüchtiger Betrachtung eine eigene Oxydationsstufe zu sein. Bucholz entdeckte, dass, wenn Molybdänmetall mit 2 Th. Molybdänsäure zusammengerieben und dann einige Zeit lang mit Wasser gekocht werde, eine blaue Auflösung entstehe, welche er als eine eigene Oxydationsstufe betrachtete, und welcher er den Namen molybdänige Säure gab, weil die blaue Auflösung das Lackmuspapier röthete, und weil er sie mit Alkalien zu eignen Salzen verbunden zu haben glaubte. Sie wird auch erhalten, wenn 3 Th. Molybdänoxyd und 4 Th. Molybdänsäure lange mit Wasser zusammengerieben und dann gekocht werden. Die blaue Flüssigkeit wird über etwas metallischem Molybdän bei gelinder Wärme abgedampft und liefert eine extractartige blaue Masse. — Die beste Art, diese Verbindung in fester Form zu erhalten, ist, dass man in eine gesättigte, oder wenigstens nicht sehr verdünnte Auflösung von krystallisirtem molybdänsauren Ammoniak so lange eine Auflösung von Molybdänchlorid tropft, als noch ein blauer Niederschlag entsteht. Die Salze verwechseln ihre Bestandtheile, man erhält Chlorammonium und molybdänsaures Molybdänoxyd, welches als ein blaues Pulver gefällt wird. In Wasser ist es auflöslich, jedoch sehr schwer auflöslich in einer salzhaltigen Flüssigkeit. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche schwach blau durch's Filtrum geht, und auf demselben eine Materie zurücklässt, welche vollkommen Indigo gleicht. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Chlorid, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit grün. Der blaue Niederschlag wird mit Salmiak-

wasser gewaschen, worin er unauflöslich ist. Wäscht man nachher den Salmiak mit reinem Wasser weg, so löst sich ein Theil des Pulvers darin auf, und die durchgehende Flüssigkeit ist so tief blau, dass sie undurchsichtig ist. Nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag in kochendem Wasser aufgelöst, welches ihn in grösserer Menge als kaltes Wasser aufnimmt, und ohne dass er sich nachher ausscheidet. Er ist auch in Alkohol auflöslich. Will man ihn in trockener Gestalt aufbewahren, so lässt man das Pulver, nach Auswaschung des Salmiaks, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft trocknen, wobei es sich nicht höher oxydirt und nicht seine Eigenschaft, wiederum in Wasser auflöslich zu sein, verliert. Im luftleeren Raume erhitzt, giebt es Wasser ab und bildet nach dem Erkalten eine dunkelbraun-blaue Substanz, welche sich nicht mehr in Wasser auflöst. Die Auflösung der blauen Verbindung in Wasser röthet das Lackmuspapier, schmeckt kaum säuerlich, zusammenziehend und hintennach metallisch. An der Luft oxydirt sie sich nicht höher, oder es geschieht dieses wenigstens nur ganz langsam. Beim Abdampfen in der Wärme geschieht diess schneller. Löst man Salmiak in der blauen Flüssigkeit auf, so wird die blaue Verbindung wieder ausgefällt, und wenn die Menge des zugesetzten Salmiaks hinreichend ist, so wird die Flüssigkeit fast farblos. Die blaue Verbindung wird von Säuren aufgelöst, und bildet damit schön dunkelblaue Auflösungen, welche beim Abdampfen syrupdicke, extractartige, dunkelblaue Massen geben, die an der Luft, zumal in der Wärme, allmählig ihre Farbe verlieren. Dass dieselben chemische Verbindungen mit den Säuren sind, scheint daraus hervorzugehen, dass einige derselben nicht von Salmiak gefällt werden. Von den Alkalien wird die blaue Verbindung zersetzt, sie verliert sogleich ihre Farbe, es wird Molybdänoxydhydrat gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt ein molybdänsaures Salz zurück. In sehr verdünnter Auflösung erhält sich die blaue Farbe bei Zusatz eines Alkali's, was wohl die Veranlassung zur Annahme der blauen molybdänigsauren Salze gegeben haben mag, deren Bucholz erwähnt. Dieses Verhalten zu den Alkalien setzt es ausser Zweifel, dass diese Verbindung molybdänsaures Molybdänoxyd ist. Aeltere Chemiker geben an, dass molybdänsaures

Zinnoxydul, welches sie blauen Carmin nannten, eine blaue Farbe habe. Diess ist indess unrichtig, und man sieht nun, dass ein Zinnoxydulsalz, indem es sich auf Kosten der Molybdänsäure zu Oxydsalz oxydirt, molybdänigsaures Molybdänoxyd hervorbringt, und dass folglich der blaue Carmin ein zusammengefälltes Gemenge von molybdänsaurem Zinnoxyd und molybdänsaurem Molybdänoxyd sein muss, in welchem die weisse Farbe des ersteren die dunklere blaue des letzteren heller macht. Es glückt mittelst Zinnbeize, das molybdänsaure Molybdänoxyd als Farbestoff auf Wolle und Seide zu befestigen. Letztere erhält davon eine schöne Farbe, welche aber nicht tiefer als mittelblau wird. Man könnte sich von der Anwendung dieser blauen Farbe zum Grünfärben der Seide Nutzen versprechen, wenn das Material in grösserer Menge erhalten werden könnte. — Die Zusammensetzung des molybdänsauren Molybdänoxyds ist der der molybdänsauren Alkalien proportional, so dass die Molybdänsäure 6mal den Sauerstoff des Molybdänoxyds enthält, d. i. sie besteht aus 83 Theilen Molybdänsäure und 17 Th. Molybdänoxyd.

Die Molybdänsäure scheint sich mit dem Oxyd in einem noch grösseren Verhältnisse verbinden zu können. Wenn man in einer salzhaltigen blauen Flüssigkeit, welche Molybdänoxyd im Ueberschuss enthält, dieses mit kaustischem Ammoniak fällt, so enthält man einen schmuzig-grünen Niederschlag, welcher mit Salmiakwasser gewaschen werden kann, welcher aber von reinem Wasser auf die Weise zersetzt wird, dass dieses molybdänsaures Molybdänoxyd auszieht und das Hydrat mit seiner natürlichen Farbe zurücklässt. Digerirt man ein Gemenge von Molybdänsäure und Molybdänmetall mit Wasser in einem luftdicht verschlossenen Gefässe, so erhält man zuerst eine blaue Flüssigkeit, welche nach mehrtägig fortgesetzter Digestion grün wird und sich nicht weiter verändert. Diese Flüssigkeit scheint eine Auflösung der eben erwähnten Verbindung mit weniger Säure zu sein. Wird ein Alkali zugesetzt, so wird die Flüssigkeit rein gelb, aber es fällt nichts, weil der Salzgehalt darin unzureichend ist, um das aufgelöste Oxydhydrat zu fällen. Wird die grüne Flüssigkeit mit Salmiakpulver vermischt, so fällt die grüne Verbindung nieder. Auch aus der gelben, mit Am-

moniak versetzten Flüssigkeit fällt Salmiak, ungeachtet der Gegenwart des Ammoniaks, die grüne Verbindung.

Schwefelmolybdän. Man kennt vom Molybdän drei Schwefelungsstufen, ein Sulfuret und zwei Sulfide.

1. *Molybdänsulfuret;* es ist das im Mineralreiche vorkommende sogenannte Molybdän. Es findet sich ziemlich oft im Granit, aber selten in einiger Menge angesammelt. Man trifft es an sehr vielen Punkten in Schweden; man hat es selbst innerhalb Stockholm gefunden. Es bildet krystallinische, bleigraue, metallglänzende, aus biegsamen Blättern zusammengesetzte Massen; fühlt sich fett an und schreibt auf Papier wie Graphit, giebt aber auf Porzellan einen dunkelgrünen Strich. Spec. Gewicht von 4,138 bis 4,569. In verschlossenen Gefässen schmilzt es nicht, oder verändert sich nicht bei höherer Temperatur. Im Kochen löst es sich, mit Entwickelung von schwefliger Säure in Schwefelsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf. Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, dagegen wird es von Königswasser aufgelöst. Von kaustischem Alkali wird es im Kochen wenig angegriffen, aber durch Schmelzen damit entsteht eine Verbindung, welche sich mit brauner Farbe in Wasser auflöst, wobei sich aber das Verhältniss zwischen Schwefel und Metall verändert hat. Dieses Schwefelmolybdän besteht aus 1 Atom Molybdän und 2 Atomen Schwefel, $\ddot{M}o$, sein Atom wiegt 1000,85, und es enthält 59,80 Procent Molybdän und 40,20 Procent Schwefel.

2. *Molybdänsulfid.* Es entsteht durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung eines molybdänsauren Salzes durch Schwefelwasserstoff und nachherige Fällung durch eine im Ueberschusse zugesetzte Säure. Dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, beim Trocknen schwarz, und zugleich etwas sauer werdend. Auf Porzellan giebt er einen schwarzbraunen Strich. Bei der Destillation giebt er Schwefel und verwandelt sich in graues Schwefelmolybdän. In kaustischen Alkalien schwierig auflösbar, leichter im Einfach-Schwefelkalium oder in Sulfhydraten, jedoch ohne Hülfe von Wärme nur langsam. Man kann diese Schwefelungsstufe erhalten, wenn Molybdänsäure in einem Sulfhydrat aufgelöst, und dann durch eine Säure gefällt wird; man erhält sie dann aber leicht mit Schwefel oder Molybdänsäure vermischt. Eine Auflösung

von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefel und eine blaue Auflösung, welche nachher grün wird und endlich gewöhnliches graues Schwefelmolybdän absetzt. Feuchte Molybdänsäure wird von Schwefelwasserstoffgas erst blau und dann schwarz.

Das Molybdänsulfid besteht aus 1 Atom Molybdän und 3 At. Schwefel, $\dddot{M}$, sein Atom wiegt 1202,015 und es enthält 49,79 Procent Metall und 50,21 Procent Schwefel, d. h. es enthält auf 100 Th. Molybdän 100,84 Th. Schwefel.

3. *Molybdänübersulfid.* Um es zu erhalten, bereitet man sich eine Auflösung von Kalium-Sulfomolybdat (eine Auflösung von Molybdänsulfid in Schwefelkalium), und sättigt diese genau mit Molybdänsulfuret, oder besser kocht sie lange mit einem Ueberschusse desselben. Hierbei trübt sich die Auflösung und setzt ein schwarzes Pulver ab, welches auf das Filtrum genommen und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis das Durchgehende, mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, nicht mehr einen schwarzbraunen, sondern einen rothen Niederschlag giebt. Dann wird die Masse im Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, welches tief roth gefärbt durchläuft, und wenn es nichts mehr auflöst, wird das Durchgegangene mit im Ueberschusse zugesetzter Chlorwasserstoffsäure gefällt. Es entsteht dann ein dunkelrother, durchscheinender, voluminöser Niederschlag, der auf's Filtrum genommen und gewaschen wird. Dieses Sulfid schrumpft beim Trocknen sehr ein, wird grau und metallglänzend, und giebt ein zimmtbraunes Pulver. Es bildet sich dadurch, dass beim Kochen in der Flüssigkeit ein schwerauflösliches Salz von einer höheren Schwefelungsstufe (ein Uebersulfomolybdat) und graues Schwefelmolybdän entsteht, welche zusammen ausgefällt werden. Kaltes Wasser löst von dem gefällten Salze wenig oder nichts auf, aber kochendes löst es leicht auf, und die Säure scheidet daraus Schwefelmolybdän ab.

Das Molybdänübersulfid besteht aus 1 Atom Molybdän und 4 At. Schwefel, $\ddddot{Mo}$, sein Atom wiegt 1903,18, und es enthält 42,65 Procent Molybdän und 57,35 Procent Schwefel, oder 100 Th. Metall und 134,46 Schwefel. — In den drei Schwefelungsstufen des Molybdäns verhalten sich also die Schwefelmengen unter einander wie 2, 3 und 4. Die beiden Sulfide

bilden mit den Schwefelbasen eigenthümliche Salze. Die Verbindungen des Molybdäns mit den *Salzbildern* werden bei den Haloïdsalzen dieses Metalles abgehandelt.

Vom Molybdän hat man noch keine technische Anwendung gemacht. C. G. Gmelin hat gefunden, dass es auf den lebenden thierischen Organismus giftige Wirkungen äussert, jedoch nur in geringerem Grade.

7. Wolfram (*Wolframium*).

Das Wolfram findet sich in mehreren Mineralien; die am häufigsten vorkommenden sind der Tungstein (Schwerstein), welcher aus wolframsaurer Kalkerde besteht, und der Wolfram, welcher ein Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul ist. Scheele fand zuerst, dass der Tungstein eine eigne Säure enthalte, die er Tungsteinsäure nannte; Bergman vermuthete, dass sie eine Metallsäure sei, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu Metall. Dasselbe erhielt anfangs den Namen Tungsteinmetall, wurde aber später nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden worden war, Wolfram genannt*).

Aehnlich, wie es bei Chrom und Molybdän der Fall ist, lässt sich zwar das Wolfram aus seinen Oxyden leicht reduciren, aber zufolge seiner grossen Strengflüssigkeit erfordert es bei seiner Reduction eine ausserordentlich heftige Hitze, um in geschmolzenen Metallkörnern erhalten zu werden. Vor dem Löthrohre erhält man es auf dieselbe Weise, wie Molybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Die Wolframsäure kann bei einer hinlänglich erhöhten Temperatur reducirt werden, wenn ein durch Chlorcalcium getrockneter Strom von Wasserstoffgas so lange darüber geleitet wird, als sich noch Wasser bildet. Die Temperatur braucht hierzu nicht höher zu sein, als sie von Glasgefässen ausgehalten wird. Das Metall wird dann in Gestalt eines dunkelgrauen, schweren Pulvers erhalten, welches eisengrauen, metallischen Strich annimmt. Wendet man zur Reduction saures wolframsaures

*) Zu Scheele's Andenken wird es von einigen Chemikern Scheel (*Scheelium*) genannt; allein da sowohl dieser Name der schwedischen Sprache weniger gut anzueignen ist, als auch die Unsterblichkeit unseres Landsmannes keiner solchen Stütze bedarf, so habe auch ich dem Namen Wolfram den Vorzug gegeben.

Kali statt reiner Wolframsäure an, so wird die überschüssige Säure sehr leicht vom Wasserstoffgas reducirt, und zieht man dann das neutrale Salz mit Wasser aus, so bleibt das Metall mit hellerer Farbe und mehr Glanz zurück, als wenn die Säure allein angewandt wird, was gewiss eine Folge der einem Fluss ähnlichen Wirkung des neutralen Salzes ist. Aus einer Auflösung von wolframsaurem Ammoniak hat es Klaproth mit Zink reducirt, und als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das durch Reduction mit Kohle erhaltene, zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, dass es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platin, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallisch-glänzenden Farbe an. Im pulverförmigen Zustande bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und brennt.

Das Atom des Wolframs wiegt 1183,00 und wird mit W bezeichnet.

Oxydationsstufen des Wolframs. Man kennt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

1. *Das Wolframoxyd* wird erhalten, wenn man, in einer gelinde glühenden Röhre, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Bei dieser Operation wird die Säure zuerst blau und dann braun. Durch zu hohe Temperatur wird sie leicht zu Metall reducirt. Am vortheilhaftesten wird dieses Oxyd, nach Wöhler, auf folgende Art erhalten; das Mineral Wolfram wird fein gerieben, mit 2mal so viel kohlensaurem Kali vermischt und in einem Platintiegel geschmolzen; darauf wird die geschmolzene Masse in kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung von den unaufgelösten Metalloxyden abfiltrirt, und dann mit einer Auflösung von $1\frac{1}{2}$ Th. Salmiak vermischt, damit zur Trockenheit abgeraucht, und endlich die Salzmasse in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Bei dieser Operation wird Chlorkalium und wolframsaures Ammoniak gebildet, welches letztere in der Hitze sich so zersetzt, dass Wasser, Stickgas und Wolframoxyd gebildet werden, wobei die Oxydation des Oxyds durch das geschmol-

zene, dasselbe umgebende, Chlorkalium verhindert wird. Die Salzmasse wird in Wasser aufgelöst und das Unaufgelöste, zur Entfernung von vielleicht nicht reducirter Säure, mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali digerirt. Das Oxyd wird hierauf wohl ausgewaschen und getrocknet. Es stellt so ein fast kohlenschwarzes Pulver dar.

Das mit Wasserstoffgas reducirte Oxyd ist braun, und kann krystallinisch und metallglänzend erhalten werden, wenn man zu dieser Reduction solche krystallinische Wolframsäure nimmt, wie sie durch Zersetzung von krystallisirtem wolframsauren Ammoniak in einem offenen Gefässe erhalten wird. Das Oxyd giebt dann durch Druck einen dunkel kupferfarbenen Strich. Wöhler hat gezeigt, dass es auf nassem Wege in kupferrothen, metallglänzenden Schuppen erhalten werden kann, wenn Wolframsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und Zink hinzugelegt wird, wobei sich die Wolframsäure allmählig in Oxyd verwandelt; solches Oxyd oxydirt sich aber, selbst unter der Flüssigkeit, bald wieder zu Säure, und kann nicht ohne augenblickliche Oxydation auf's Filtrum genommen und getrocknet werden. Das auf trocknem Wege bereitete Oxyd dagegen lässt sich unverändert aufbewahren. Noch weit unter der Glühhitze entzündet es sich und verglimmt, wie Zunder, zu Wolframsäure. Mit Säuren giebt es, so viel bekannt ist, keine Salze. Wird es mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat digerirt, so löst es sich mit Wasserstoffgas-Entwickelung zu wolframsaurem Kali auf.

Das Wolframoxyd besteht aus 1 Atom Wolfram und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{W}$, sein Atom wiegt 1383,00, und es enthält 85,54 Procent Wolfram und 14,45 Procent Sauerstoff, oder 100 Th. Wolfram nehmen 16,9 Th. Sauerstoff auf.

Wöhler hat eine sehr interessante Verbindung dieses Oxyds mit Natron entdeckt, welche erhalten wird, wenn man in schmelzendem wolframsauren Natron so viel Wolframsäure, als es aufzunehmen vermag, auflöst, und diese Masse dann in der Glühhitze mit Wasserstoffgas reducirt. Nach Ausziehung des unzersetzten neutralen Salzes mit Wasser, bleibt die neue Verbindung in Gestalt metallglänzender, goldgelber Schuppen und regelmässiger Würfel zurück, welche eine täuschende Aehnlichkeit mit Gold haben. Diese Ver-

bindung hat eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Weder Königswasser, Salpetersäure, Schwefelsäure, noch alkalische Auflösungen zersetzen dieselbe. Nur von Fluorwasserstoffsäure wird sie aufgelöst. Auf trocknem Wege wird sie bei höherer Temperatur von Sauerstoffgas, Schwefel und Chlor zersetzt. Sie kann nicht durch unmittelbare Behandlung von Natron mit Wolframoxyd hervorgebracht werden; eben so wenig liess sich eine entsprechende Verbindung mit Kali oder einer der alkalischen Erden hervorbringen. Sie besteht aus 87,6 Th. Wolframoxyd und 12,4 Th. Natron. Das Oxyd enthält also darin 4mal den Sauerstoff des Natrons, $= \dot{N}a\,\dot{W}^2$.

2. *Die Wolframsäure* erhält man aus dem nach Wöhler's Vorschrift bereiteten Wolframoxyd, indem man es in offenen Gefässen verbrennt. Wenn man das wolframsaure Kali, welches man durch Schmelzen des Wolfram-Minerals mit Kali erhält, mittelst Salpetersäure niederschlägt, so wird die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden. Bucholz hat aber gezeigt, dass die so dargestellte Säure sowohl Salpetersäure als Alkali enthält und gewissermaassen als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen ist. Ich habe folgende Reinigungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in Ammonium-Sulfhydrat aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemischt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist, eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blass orangegelbes Pulver. In strenger Hitze wird sie ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Sie erhält auch eine grüne Farbe, wenn sie eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 6,12. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird sie mit einer Säure aus wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure und

Wolframsäure bilden eine weisse Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder ausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Chlorwasserstoffsäure ist der mit Schwefelsäure ähnlich. Ich habe das Verhalten der andern Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Die Wolframsäure besteht aus 1 At. Wolfram und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{W}$, ihr Atom wiegt 1483,00; sie enthält 20,234 Procent Sauerstoff, oder 100 Metall sind darin mit 25,355, d. h. mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 6,74. Sie giebt, so wie die Molybdänsäure, mit den Alkalien ausserdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base bloss die Hälfte von dem beträgt, den die Base im neutralen Salze enthält, nämlich 3,37, ohne dass die Salze desswegen sauer reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Falle wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren sauer; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Wenn die Wolframsäure eine theilweise Reduction erleidet, so wird sie, wie die Molybdänsäure, blau, z. B. wenn Zink in eine saure wolframhaltige Flüssigkeit gesetzt, oder Wasserstoffgas bei gelinder Hitze über Wolframsäure geleitet, oder wenn wolframsaures Ammoniak in einer Retorte durch Destillation zersetzt wird. In letzterem Falle erhält man ein schön indigblaues Pulver, welches wolframsaures Wolframoxyd ist. An offener Luft verbrennt es zu Säure und nimmt dabei nur sehr wenig an Gewicht zu. Von kaustischem Alkali wird es langsam ohne Rückstand zu wolframsaurem Alkali aufgelöst, indem sich das Wolframoxyd sowohl auf Kosten der Luft als des Wassers bei Gegenwart des Alkali's oxydirt. Wenn es, wie es sehr wahrscheinlich ist, hinsichtlich der Proportionen in der Zusammensetzung mit

der entsprechenden Molybdän-Verbindung analog ist, so besteht es aus 81,1 Th. Wolframsäure und 18,9 Th. Wolframoxyd, und bedarf nur $1\frac{1}{3}$ Procent seines Gewichts Sauerstoff, um sich in Wolframsäure zu verwandeln. Oefters nimmt es weniger auf, weil es gewöhnlich mechanisch eingemengte Wolframsäure enthält.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselsäure oder selbst Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umschmilzt. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Schwefelwolfram. Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure.

1. *Wolframsulfuret.* Man erhält es, wenn Wolframsäure, mit 6 Theilen Zinnober vermischt, in einen Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen anderen Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weissglühen erhitzt. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt, oder Schwefelwasserstoffgas in einer weissglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Es bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, lockeres Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen lässt. Dieses Schwefelwolfram besteht aus 1 Atom Wolfram und 2 At. Schwefel, $\ddot{W}$, sein Atom wiegt 1585,33, und es enthält 25,4 Procent Schwefel.

2. *Wolframsulfid.* Um es darzustellen, löst man Wolframsäure in einem Sulfhydrat auf, fällt die Auflösung durch eine im Ueberschuss zugesetzte Säure, wäscht den Nieder-

schlag aus und trocknet ihn. Dieses Sulfid hat eine leberbraune Farbe; nach dem Trocknen ist es schwarz, bekommt aber durch Pulvern seine ursprüngliche Farbe wieder. Es ist in dem Grade in Wasser löslich, dass es sich beim Auswaschen beständig vermindert und das durchlaufende Wasser sich gelb färbt. Von kochendem Wasser wird es in bedeutender Menge mit bräunlich-gelber Farbe aufgelöst; aber durch Zusatz von Salmiak oder Säure kann der grösste Theil des Sulfids wieder niedergeschlagen werden. Säuren machen es indessen nicht ganz unlöslich, denn wenn man es auch mit saurem Wasser auszuwaschen versucht, so läuft dieses doch stets gelb gefärbt durch. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird das Sulfid dichter und bekommt eine blauschwarze Farbe, ohne aber seine Löslichkeit in reinem Wasser zu verlieren. Lässt man eine Auflösung in kochendem Wasser durch Verdunsten sich concentriren, so trübt sie sich zuletzt und setzt an dem Rande eine durchsichtige gelbe, in der Mitte braunschwarze Masse ab, die beim Austrocknen zerspringt und ein grobes Pulver bildet, welches nun in Wasser nicht mehr so löslich ist als zuvor. Wird das Wolframsulfid in einer Retorte mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, aber in so geringer Menge, dass man es nicht von einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit dem Wolframsulfid ableiten kann. Wahrscheinlich rührt das Gas von einer auf Kosten des Wassers geschehenden Oxydation des Metalls her, welche Oxydation dem Bestreben der Wolframsäure, sich mit dem Wolframsulfid zu verbinden, zuzuschreiben ist. In der That scheint eine solche Verbindung zu bestehen; denn wenn man ein wolframsaures Salz (Oxywolframiat) mit einem Sulfowolframiat vermischt und man ein wenig davon vermittelst einer Säure zersetzt, so enthält der Niederschlag Wolframsäure und Wolframsulfid, obgleich die Flüssigkeit noch viel unzersetztes Schwefelsalz enthält. Die Farbe des Niederschlags ist blasser als die des reinen Sulfids, sie sticht in's Röthliche, und wird durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht dunkler.

Unterwirft man das Wolframsulfid der Destillation, so geht zuerst etwas Wasser und Schwefelwasserstoffgas über, dann aber kommt Schwefel und in der Retorte bleibt Wolframsulfuret. Von Ammoniak und den feuerbeständigen kau-

stischen Alkalien wird das Sulfid langsam aufgelöst; die Auflösungen sind, selbst wenn sie überschüssiges Alkali enthalten, dunkelbraun, und bekommen niemals die reine Farbe der Sulfowolframiate, welche man durch Zersetzung der Sauerstoffsalze mit Schwefelwasserstoff erhält. Die kohlensauren Alkalien lösen das Wolframsulfid bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe auf, unter gleichzeitiger Bildung von zweifach-kohlensauren Salzen; erst beim Kochen entwickelt sich Kohlensäuregas. Die Sulfhydrate werden bei der Digestion mit diesem Sulfid zersetzt.

Das Wolframsulfid besteht aus 1 Atom Wolfram und 3 At. Schwefel, $\dddot{W}$, sein Atom wiegt 1786,495, und es enthält 33,78 Procent Schwefel.

Eine dem Molybdänübersulfid entsprechende Schwefelungsstufe des Wolframs ist nicht bekannt. — Das *Phosphorwolfram* ist noch nicht näher untersucht.

Chlorwolfram. Nach den Untersuchungen von Wöhler kann sich das Wolfram in mehreren Verhältnissen mit Chlor verbinden.

1. *Wolframchlorür.* Es entsteht, wenn metallisches Wolfram in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird. Das Metall brennt und es bildet sich eine dunkelrothe Verbindung, welche sich in dunkelrothen, feinen, zusammengehäuften Nadeln sublimirt. Es ist leicht schmelzbar, kommt bei einem wenig hohen Wärmegrad in's Kochen, und verwandelt sich in ein rothes Gas, von viel intensiverer Farbe als die des salpetrigsauren Gases. Das Wolframchlorür wird von Wasser in sich abscheidendes Wolframoxyd von schön violett-brauner Farbe und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Kaustisches Kali löst dasselbe mit Wasserstoffgas-Entwickelung völlig auf. Ammoniak löst es ebenfalls mit einiger Gasentwickelung auf, bildet aber damit eine gelbe Auflösung, welche beim Erhitzen braunes Oxyd absetzt und farblos wird. Es besteht aus 1 Atom Wolfram und 2 Doppelatomen Chlor, $W\dot{C}l^2$.

2. *Wolframchlorid* bildet sich, wenn Wolframoxyd in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird. Das Oxyd entzündet sich, hinterlässt Wolframsäure, und das Chlorid sublimirt sich in weissen, schwach gelblichen, der natürlichen Borsäure ähnlichen Schuppen. Diese Verbindung ist sehr

flüchtig, sublimirt sich, ohne zu schmelzen, und bildet ein dunkelgelbes Gas. Sie riecht stechend sauer, und zersetzt sich in Wasser bald in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure. Wird es auf einem Platinblech in der Flamme einer Spirituslampe erhitzt, so wird das aufsteigende Gas durch die Wasserdämpfe der Flamme zersetzt, und Wolframsäure in Gestalt eines leuchtenden Rauchs abgeschieden, der, wie Zinkblumen, in Flocken in der Luft herumfliegt. Es besteht aus 1 Atom Wolfram und 3 Doppelatomen Chlor, $W\dot{C}l^3$.

3. *Ein drittes Chlorwolfram* erhielt Wöhler mit dem vorhergehenden vermischt, als Schwefelwolfram in Chlorgas erhitzt wurde. Es ist viel schöner roth als das Chlorür, und bildet lange, durchsichtige Nadeln von dunkelrother Farbe. Es ist sehr leicht schmelzbar und schiesst beim Erkalten wieder in langen Krystallen an. Sein Gas ist roth, wie salpetrigsaures Gas. An der Luft wird es sehr schnell in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und in Wasser schwillt es auf, entwickelt Wärme und verwandelt sich im Augenblick mit zischendem Laut in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure. Hieraus scheint hervorzugehen, dass es mit dem vorhergehenden gleiche Zusammensetzung hat, also von diesem eine isomerische Modification ist.

Wolframfluorid. Man erhält dasselbe, wenn Wolframsäure in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Sie löst sich darin, besonders nach dem Glühen, schwer auf. Die Auflösung ist farblos und trocknet bei gelinder Wärme zu einer gelben Masse ein, welche zuletzt springt und grünlich wird. Wird sie vollkommen ausgetrocknet, so kann sie dann in verschlossenen Gefässen, ohne dass Fluorwasserstoffsäure entweicht, geglüht werden. Die blaue oder grünliche Masse wird von Wasser zersetzt, welches Wolframfluorwasserstoffsäure auflöst, die mit Salzbasen eigene Doppelsalze bildet, und ein weisses Pulver zurücklässt, welches aus Wolframsäure und Fluorwolfram besteht. Die von Wolframfluorwasserstoffsäure mit Salzbasen gebildeten Doppelsalze sind auf eine eigene Art zusammengesetzt, wovon ich bei Beschreibung des Kaliumsalzes mehr erwähnen werde.

Das Verhalten des Wolframs zum *Kohlenstoff* ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das durch Kohle reducirte Metall von Kohle bedeutend verunreinigt, und ein

zu

zu einem Korne zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt. Mit anderen Metallen lässt sich das Wolfram zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

C. G. Gmelin hat die Wirkungen des Wolframs auf den thierischen Organismus untersucht, und gefunden, dass es, auch als Säure, vollkommen unschädlich ist.

8. Antimon. (*Antimonium*, *Stibium.*)

Das Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es bisweilen in gediegenem Zustande, bisweilen oxydirt, am gewöhnlichsten aber mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind schon sehr lange bekannt, obgleich Basilius Valentinus der Erste ist, der seiner Reduction zu Metall erwähnt hat. Es hat bei den Alchemisten so grosse Aufmerksamkeit erregt, dass gewiss kein Metall, selbst nicht Quecksilber und Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind unsere Kenntnisse von diesem Metalle noch nicht vollständig.

Das metallische Antimon erhält man am leichtesten nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Th. Salpeter werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nach und nach in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel geworfen, und nach beendigter Verpuffung noch im Feuer gelassen, bis dass sie vollständig geschmolzen ist. Je schneller diess geschieht, um so weniger Antimon geht verloren. Die geschmolzene Masse wird hierauf ausgegossen, und zwar am besten in eine erwärmte, inwendig mit Fett bestrichene, kegelförmige Form von Metall (einen sogenannten Giesspuckel), worin sich das Metall zu unterst senkt, und nachher von der Salzmasse leicht zu trennen ist. Wenn man diese Operation mit kleinen Qantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, diesen darauf zu zerschlagen und den Metallklumpen herauszunehmen. Der Kohlenstoff in der Weinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Wein-

stein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückbleibende Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist.

Das auf diese Weise dargestellte und im Handel unter dem Namen *Regulus antimonii* vorkommende Antimon ist indessen stets durch Arsenik verunreinigt, welcher vor der Anwendung des Antimons zu medicinischem Behufe vollständig weggeschafft werden muss. Erst in neuerer Zeit ist man auf diesen Arsenikgehalt aufmerksam geworden. Unter den zu seiner Entfernung vorgeschlagenen Methoden ist die von Wöhler angegebene die einzige, welche dem Zwecke vollkommen entspricht. Nach ihm verfährt man folgendermaassen: 1 Th. fein gepulvertes Antimon wird mit $1\frac{1}{4}$ Th. Salpeter sehr innig zusammengerieben und alsdann noch $\frac{1}{2}$ Th. gepulvertes wasserfreies kohlensaures Kali oder Natron zugemischt. Die Masse wird in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Sobald er schwach glüht, fängt sie an, ruhig zu verbrennen. Wenn die Verbrennung vollständig geschehen ist, drückt man die Masse mit einem eisernen Spatel zusammen, bedeckt den Tiegel, und giebt noch etwa eine $\frac{1}{2}$ Stunde lang stärkere Hitze, so dass die Masse zwar nicht in Fluss kommt, aber breiartig weich wird. Von Zeit zu Zeit drückt man sie wieder zusammen, wenn sie sich, in Folge der entwickelten Gase, aufgebläht hat. Alsdann nimmt man sie, noch glühend, also noch weich, vermittelst eines Spatels aus dem Tiegel, zerstösst sie zu Pulver und wirft sie in, schon im Voraus zum Kochen gebrachtes Wasser. Sie besteht nun, das überflüssige Alkali abgerechnet, aus antimonsaurem und arseniksaurem Alkali. Letzteres kann durch Wasser ausgezogen werden, das antimonsaure Alkali aber ist im Wasser unauflöslich. Nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen giesst man, nach starkem Aufrühren, die Flüssigkeit mit dem feinsten aufgeschlämmten Bodensatz von den noch nicht völlig aufgeweichten grösseren Körnchen ab, zerdrückt letztere in dem Gefässe selbst mit einem Pistill,

und kocht sie von Neuem mit Wasser aus. Alsdann giesst man die ganze Flüssigkeitsmasse zu der zuerst erhaltenen, lässt das aufgeschlämmte, pulverförmige antimonsaure Alkali sich absetzen, und giesst die sich rasch klärende alkalische Lauge davon ab. Durch wiederholtes Aufgiessen grosser Mengen reinen Wassers auf einmal, Umrühren, Klären und Dekantiren erhält man es bald vollständig ausgewaschen; man bringt es nun auf ein Filtrum und trocknet es. Die alkalische Lauge enthält nicht so viel Antimon aufgelöst, dass sich dessen Abscheidung durch Zusatz einer Säure lohnte. Es ist übrigens zu bemerken, dass sich die später aufgegossenen Waschwasser nicht mehr so vollständig klären, wie die erste, stark alkalische Lauge, dass sie wenigstens längere Zeit dazu erfordern. Daher kann man auch das antimonsaure Kali, nach Abgiessung der ersten Lauge, sogleich auf ein Filtrum bringen, und auf diesem vermittelst eines Waschapparats*) auswaschen lassen.

Das so erhaltene antimonsaure Kali ist vollkommen arsenikfrei; es ist ein weisses Pulver. Wenn es gelb ist, so zeigt dieses einen Gehalt an antimonsaurem Bleioxyd an. Um es zu Metall zu reduciren, schmilzt man das antimonsaure Kali bei mässiger Glühhitze mit seinem halben Gewichte Weinstein zusammen. Man erhält dadurch einen wohlgeflossenen, wenig glänzenden, etwas geschmeidigen Regulus von Antimon-Kalium. Man zerschlägt ihn in kleinere Stücke und wirft sie, um das Kalium zu oxydiren und zu entfernen, in Wasser, worin sie mit grosser Heftigkeit Wasserstoffgas entwickeln. Das zurückbleibende kaliumfreie Antimonpulver wendet man so an, oder schmilzt es nochmals zu einem Regulus zusammen. — Bei dieser Reinigungsmethode ist der Zusatz von kohlensaurem Alkali zum Salpeter durchaus nothwendig, weil ohne die Gegenwart des freien Alkali's ein Theil der gebildeten Arseniksäure, wahrscheinlich mit Antimonoxyd verbunden, in der Antimonsäure zurückbleiben würde.

Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weissglühen, und wirft eine gewisse Quan-

*) Siehe im letzten Theil den Art. *Waschflasche.*

tität kleiner Nägel hinein. Wenn auch diese weissglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt. Um das Antimon von solchen ihm beigemischten Metallen, wie Eisen und Blei, zu befreien, schmilzt man es in fein gepulvertem Zustande mit seinem halben Gewicht, oder, wenn es sehr unrein ist, mit dem gleichen Gewicht Antimonoxyd zusammen, wodurch sich die anderen Metalle auf Kosten des Oxyds oxydiren und man einen Regulus von reinem Antimon erhält.

In reinem Zustande hat das Antimon eine silberweisse Farbe, starken Glanz und ein fein blättriges oder körnig krystallinisches Gefüge. Das im Handel vorkommende unreine Metall ist zinnweiss und oft so grossblättrig, dass sich wahre Blätterdurchgänge erkennen lassen. Das Antimon ist leicht krystallisirt zu erhalten, wenn man es nach dem Schmelzen langsam erkalten lässt, und nach Erstarrung der Oberfläche den noch flüssigen inneren Theil ausgiesst. Nach Haüy ist seine Krystallform ein Octaëder, nach Marx aber ein dem Würfel sehr nahe kommendes Rhomboëder, dessen Form nicht mit dem regulären System vereinbar ist. Lässt man geschmolzenes Antimon in einem kegelförmigen Gefässe erstarren, so zeigt es auf seiner Basis eine sternförmige Krystallisation. Es ist spröde und leicht zu pulvern. Sein specifisches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft ist es unveränderlich. Es ist leicht schmelzbar; man giebt seinen Schmelzpunkt zu + 425° an. In der Weissglühhitze verdampft es und lässt sich überdestilliren.

Das Atom des Antimons wiegt 806,452, und wird mit Sb bezeichnet (nach dem älteren Namen Stibium). Es geht meist zu Doppelatomen in Verbindungen ein; Sb wiegt 1612,904.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff. Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es in's Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt fort unter Ausstossung eines weissen Rauchs, der sich auf den kälteren, ihn umgebenden Körper condensirt, und öfters in weissen, glänzen-

den Krystallen anschiesst, die früher *Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Lässt man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf der Kohle vor'm Löthrohr, bis das geschmolzene Metall in's Kochen gerathen ist, und lässt es dann auf die Erde fallen, so entsteht aus der strahlenförmig zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft hat übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit Wismuth und besonders mit Zinn, gemein. Lässt man die völlig weissglühende Kugel auf der Kohle liegen, so fährt sie von selbst fort zu verbrennen, und um sie herum bildet sich auf der Kohle ein Netzwerk von blättrigen Krystallnadeln, innerhalb welchem man die Kugel brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man bei der Entladung der elektrischen Säule durch Wasser das Antimon als positiven Leiter anwendet, so werden von der Oberfläche des Metalles graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Sie scheinen ein Suboxyd zu sein. Uebergiesst man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Säure hält Antimonoxyd aufgelöst.

1. *Antimonoxyd.* Man erhält es, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydsalz mehrere Male nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht mehr auf Lackmuspapier sauer reagirt. Es bildet dann ein weisses Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man Antimonchlorür im Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyd verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem offenen Gefässe an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zu antimoniger Säure. In der Glühhitze schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die, erkaltet, ein perlgraues

Ansehn hat und krystallisirt ist. Es macht die Base einiger Sauerstoffsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zu Metall reducirt wird, als durch seine Leichtflüssigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefässen, wo es sich nicht höher zu oxydiren vermag, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es findet sich als Seltenheit im Mineralreich krystallisirt und von 5,56 spec. Gewicht. Diese Krystalle, so wie auch allem Anschein nach die auf verbrennendem Antimon sich bildenden Krystallnadeln, gehören zu dem zweiundzweigliedrigen System. Auf den letzteren aber findet man auch nicht selten Antimonoxyd in regulären Octaëdern krystallisirt, so dass also das Antimonoxyd auch mit der arsenigen Säure isomorph krystallisiren kann, wie man denn auch im Allgemeinen gefunden hat, dass sich Arsenik und Antimon, ohne Veränderung der Krystallform, in vielen mineralischen Verbindungen einander ersetzen können, demzufolge also zu schliessen ist, dass diese Metalle isomorphe Verbindungen geben. Man kennt noch nicht die Umstände, unter welchen man die eine oder die andere Form des Antimonoxyds willkürlich hervorbringen kann. Gewöhnlich aber erhält man sie beide zugleich, nämlich glänzende octaëdrische Krystalle, aufsitzend auf prismatischen Antimonoxyd-Krystallen, wenn man einige Loth Antimon auf einer Kohle vor der Glasbläserlampe, oder am besten in einer Muffel bis zum Weissglühen erhitzt, und das verbrennende Metall langsam erkalten lässt. — Diese Umstände scheinen für zwei isomerische Verhältnisse auch bei diesem Oxyd zu sprechen, auf die man zwar bisher noch nicht aufmerksam war, die sich aber künftig wohl bestimmt herausstellen werden. In dieser Beziehung kann ich anführen, dass man bei der Auflösung von Antimonoxyd in zweifach weinsaurem Kali zweierlei Salze bekommt, von denen das eine krystallisirbar ist, das andere aber eine gummiartige Masse bildet. In beiden findet man jedoch dieselbe Oxydationsstufe und beide sind gleich zusammengesetzt. Bei den Säuren des Antimons werden wir

eine ähnliche Neigung, in ihren Verbindungen mit Basen mehrere isomerische Modificationen zu bilden, wiederfinden.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine schwache Säure. Uebergiesst man so eben aus Antimonchlorür durch Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der grössere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt.

Das Antimonoxyd besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{S}b$, sein Atom wiegt 1912,904, und es enthält 15,68 Procent Sauerstoff, oder 100 Th. Antimon nehmen darin 18,6 Th. Sauerstoff auf. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht einen Bestandtheil mehrerer pharmaceutischen Präparate aus. Zu diesem Endzweck bereitet man es auf die Weise, dass man Schwefelantimon röstet, bis aller Schwefel verbrannt ist, und darauf der Rückstand mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ seines Gewichts Schwefelantimon genau vermischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie muss im Bruch krystallinisch, aber nicht glasig sein; im letzteren Fall enthält sie Schwefelantimon. Der Vorgang bei dieser Operation besteht darin, dass das Schwefelantimon bei dem Rösten in antimonige Säure verwandelt, und diese durch das nachherige Umschmelzen mit Schwefelantimon zu Antimonoxyd reducirt wird. Indem man das so erhaltene Oxyd als feines Pulver mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali bis zur Trockne einkocht, die Masse glüht und alsdann auslaugt, erhält man ein zur medicinischen Anwendung taugliches, arsenikfreies Antimonoxyd, da die arsenige Säure mit dem Kali vom Wasser aufgelöst wird. Das ausgewaschene Oxyd ist aber nun kalihaltig und enthält, nach Brandes, $6\frac{1}{3}$ Procent Kali.

2. *Antimonige Säure* erhält man, wenn Antimon durch Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von

Schwefelantimon Sie ist schneeweiss, nimmt aber beim Erhitzen eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie lässt sich weit schwieriger, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrohre auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weisser Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonige Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 Procent reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft, sauer zu reagiren. Die wasserhaltige antimonige Säure wird von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile, wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen.

Die antimonige Säure besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 4 At. Sauerstoff, $\ddot{S}b$, und ihr Atom wiegt 2012,904. Es ist klar, dass diess auch eben so gut als ein Doppelatom von antimoniger Säure betrachtet werden kann. Sie enthält 19,87 Procent Sauerstoff, oder 100 Metall sind darin mit 24,8 Sauerstoff, d. h. mit $1\frac{1}{3}$ so viel wie im Oxyd, verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, nämlich 4,97. Die wasserhaltige Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 At. Wasser, $\dot{H}\ddot{S}b$. Vermischt man die antimonige Säure innig mit metallischem Antimon und erhitzt das Gemenge in einem verschlossnen Gefässe, so schmilzt sie, indem sie zu Oxyd reducirt wird und dabei noch $\frac{1}{3}$ so viel Antimon, als sie schon enthielt, aufnimmt.

3. *Antimonsäure.* Um sie darzustellen, löst man Antimon in Königswasser auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, setzt alsdann concentrirte Salpetersäure zu und erhitzt die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blassgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in

Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Von kaustischem Alkali wird sie durch Kochen aufgelöst. Säuren schlagen aus der Verbindung ein weisses Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet, und ohne Wärme, sowohl von der Chlorwasserstoffsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, mit wenigem Wasser verdünnt, schlägt sich gleich oder nach einer Weile nieder; wird sie aber auf einmal mit vielem Wasser vermischt, so erhält sie sich, nach L. Gmelin, klar, was mit der Auflösung der antimonigen Säure nicht eintrifft. Man erhält die wasserhaltige Säure auch, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn Antimon mit seinem 4fachen Gewicht Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 Procent ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in eine blasse, aber rein citrongelbe, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonige Säure verwandelt.

Die Antimonsäure besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 5 At. Sauerstoff, $\ddot{S}b$, ihr Atom wiegt 2112,903, und sie enthält 23,66 Procent Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin 31 Sauerstoff, d. h. $1\frac{2}{3}$ mal so viel wie im Oxyd, auf. Demnach verhalten sich die Sauerstoffmengen in den drei Oxydationsstufen unter einander wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 4,732. Die wasserhaltige Säure besteht aus 1 At. Säure und 1 At. Wasser, $H\ddot{S}$.

Sowohl einige antimonsaure, als antimonigsaure Metallsalze haben die Eigenschaft, dass, wenn sie, nach Verjagung des Krystallwassers, einer gelinden Glühung ausgesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine wirkliche Verbrennung erlitten; aber sie verändern dabei ihr Gewicht nicht. Ihre vor-

her gewöhnlich dunkele Farbe wird blass, beinahe weiss, und Säuren, wovon sie vorher mit Leichtigkeit zersetzt wurden, greifen sie jetzt nicht mehr an. Es ist also ganz dieselbe Erscheinung, welche wir schon beim Chromoxyd und bei der Zirconerde bemerkt haben, und wie dort bezeichnet sie auch hier bei den Salzen dieser Säuren den Uebergang von einem isomerischen Verhältniss zu einem anderen. Am besten gelingt der Versuch mit antimonsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd.

Schwefelantimon. Das Antimon verbindet sich in 3 Verhältnissen mit dem Schwefel.

1. *Antimonsulfuret*, oder vielleicht richtiger *unterantimoniges Sulfid* genannt. Es ist das gewöhnlichste Antimonerz, und als Mineral unter dem Namen Grauspiessglanzerz bekannt. Künstlich kann es durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Schwefel erhalten werden; die Vereinigung ist von einer schwachen Feuererscheinung begleitet. Man erhält es auch, wenn Antimonoxyd oder antimonige Säure mit gleichen Theilen Schwefel erhitzt werden, wobei sich schweflige Säure bildet und Schwefelantimon zurückbleibt. — Das im Handel vorkommende Schwefelantimon wird durch Ausschmelzen im Grossen von der Gangart befreit, auf die Weise, dass mit dem Erz gefüllte steinerne Töpfe auf andere in die Erde gegrabene gestellt werden und um die ersteren herum Feuer gemacht wird. Das aus der Gangart ausschmelzende Schwefelantimon fliesst durch ein im Boden der oberen Töpfe befindliches Loch in die unteren Töpfe ab, und die Gangart bleibt in den oberen zurück. Das so erhaltene Product kommt unter dem Namen *Antimonium crudum* in den Handel. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches fast immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält.

Das Antimonsulfuret hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen, krystallinischen Bruch. Das fein geriebene Pulver des reinen Antimonsulfurets ist rothbraun; das Pulver des im Handel vorkommenden ist mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur in's Kochen und destillirt in verschlossenen Gefässen unverändert über. In concentrirter heisser Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Schwe-

felwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also der des Oxyds proportional und es besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 3 At. Schwefel, $\dddot{S}b$; sein At. wiegt 2216,398, und es enthält 27,23 Procent Schwefel und 72,77 Procent Antimon.

Als Schwefelbase verbindet es sich mit einigen Sulfiden; indessen hat es mehr Neigung, sich mit Schwefelbasen zu verbinden und damit Schwefelsalze zu bilden, die wir *Untersulfantimonite* (unterantimonigschweflige Salze) nennen, und von denen mehrere im Mineralreich vorkommen.

Das Antimonsulfuret kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit einem Sulfhydrat niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall verwandelt wird. Es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Das Antimonsulfuret ist in kaustischem Alkali sowohl, als in Sulfhydraten auflöslich, aber in weit grösserer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiss, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt gesättigte Auflösung beim Erkalten einen grossen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen *Kermes minerale* erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat. Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines kohlensaures Kali wird mit $2\frac{2}{3}$ Theilen fein geriebenem Schwefelantimon genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig fliesst. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kali's eine Portion Antimon; es bildet sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde; dabei wird auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen, welches sich mit dem Ueberrest des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Schwefelsalz verbindet, worin das Antimon 3mal so viel Schwefel, als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüssig und gesteht zu einem leberbraunen Körper, *Hepar antimonii* genannt, welcher

aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugesetztes Wasser wird dieses Schwefelsalz zersetzt; es löst sich Schwefelkalium in der Flüssigkeit auf, und nimmt eine Portion Schwefelantimon in die Flüssigkeit mit, dessen Menge grösser ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Siedhitze, als in der Kälte beträgt. Man kocht desswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis + 100° erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und ungefärbt oder nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem anderen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt sie eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis dass nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf nassem Wege bereitete Antimonsulfuret, oder der *Kermes minerale* der Pharmaceuten, ist ein häufig angewendetes inneres Arzneimittel.

Der Umstand, dass der durch Schwefelwasserstoffgas in Antimonoxydsalzen gebildete Niederschlag eine andere Farbe als der Kermes besitzt, hat viele Untersuchungen über die Ursache dieser Verschiedenheit veranlasst. Einige Chemiker nehmen an, dass in dem Kermes das Schwefelantimon mit einer gewissen Menge Antimonoxyd verbunden sei, und stützen ihre Behauptung auf die Thatsache, dass Weinsäure Antimonoxyd daraus ausziehe. Diess ist aber nur dann der Fall, wenn der Kermes Antimonoxyd-Kali (unterantimonigsaures Kali) enthält. Der einzige Unterschied, den ich gefunden habe, besteht darin, dass der Kermes stets eine kleine Menge einer alkalischen Schwefelbase enthält, die sich nicht durch Auswaschen entfernen lässt, und die also zu seiner Bildung nothwendig zu sein scheint.

Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn

einige Augenblicke stehen lässt, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und fällt dann die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Säure, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimonigen Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonigen Säure durch Schwefelwasserstoffgas, theils dadurch gebildet hat, dass während der Zeit, dass die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, dessen Schwefel sich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welches dadurch einen Ueberschuss von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt.

Da beim Zusammenschmelzen von Antimonsulfuret mit kohlensaurem Kali, das Schwefelkalium durch die Oxydation des Antimons auf Kosten des Kali's, und nicht durch die Oxydation des Schwefels gebildet wird, so sollte man erwarten, dass die Auflösung, mit einer Säure niedergeschlagen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses vom Antimonoxyd und der antimonigen Säure völlig zersetzt werden würde. Aber wir haben gesehen, dass die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, dass der grössere Theil des antimonigsauren Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und dass eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde; und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung ist Ursache, dass die Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen sein, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonigen Säure bei dieser Operation hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefässen davon, dass sich eine Portion metallischen Anti-

mons abscheidet, welches in regulinischer Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zu Oxyd und nicht zu antimoniger Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff entspricht, welchen das Antimon, um antimonige Säure zu bilden, aufnimmt. Wenn die Operation in verschlossenen Gefässen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgiebt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt.

Wird Antimonsulfuret in verschlossenen Gefässen mit einer weit grösseren Quantität kohlensauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die ganze Portion des Schwefelantimons in die Auflösung mitfolgt, ist zwiefach; erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, an und für sich in kohlensaurem Kali auflöslich ist.

Kohlensaures Kali schmilzt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, mit Antimonsulfuret in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in grossem Ueberschuss vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird, und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von überschüssigem unterantimonigen Sulfid mit Kalium-Untersulfantimonit zu betrachten.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Antimonsulfuret und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwickelung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium auf, und 49 Procent

vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern *Crocus antimonii* genannt wurde. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält; aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonsulfuret. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefässen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmählig ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber bei Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Chlorwasserstoffsäure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, dass sie Antimonsulfuret nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Antimonsulfuret oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit Ammonium-Sulfhydrat übergiesst, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Antimonsulfuret und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wird sie leicht und mit Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Antimonsulfuret Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, beim Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, dass das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Antimonsulfuret in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas in's Gelbe schillernd; aber wenn man eine, einigermaassen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie gesteht allmählig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Antimonsulfuret, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Antimonsulfuret mit einer

einigermaasen concentrirten Auflösung eines Sulfhydrats, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöslichen Schwefelmetalle, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; aber man kann auf diese Weise das alkalische Schwefelmetall nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit Ammonium-Sulfhydrat behandelt, so verwandelt es sich in Antimonsulfuret, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Dagegen wird weder die antimonige Säure, noch die Antimonsäure davon verändert; aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonigsaurem Alkali mit dem Sulfhydrate, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, *Sulphur auratum antimonii* giebt. Die Säuren des Antimons sind durch diese Eigenschaft auf nassem Wege leicht von Oxyd zu unterscheiden.

Wird Antimonsulfuret mit kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die, in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlensaure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelkalium. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopöe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Produkts erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel indessen, soll diese Operation einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmtem Schwefelantimon $22\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes kohlensaures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunden kocht, worauf sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäss filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er muss, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht $+25^{0}$ übersteigt, getrocknet werden.

Noch eine andere Bereitungsart des Kermes, aus welcher zu-

zugleich hervorgeht, dass dieses Präparat keinen Sauerstoff enthalten kann, ist von Fabroni d. j. angegeben worden, und besteht darin, dass man in einem hessischen Tiegel ein zusammengeriebenes Gemenge von 3 bis 4 Theilen rohem Weinstein und 1 Th. Antimonsulfuret so lange erhitzt, bis kein Rauch von zersetzter Weinsäure mehr erscheint. Die erkaltete Masse wird gepulvert und, wie zuvor erwähnt wurde, in kochendem Wasser aufgelöst. Man soll dabei mehr Kermes erhalten und mit weniger Unkosten als auf die vorhergehenden Arten. Diese Operation unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, dass hier die Kohle Kalium reducirt, welches sich auf Kosten eines Theiles Antimonsulfuret mit Schwefel verbindet, und dass folglich hier kein Crocus und kein Antimonoxydkali gebildet wird. Man kann indess mit Recht fragen, ob nicht die Gegenwart einer gewissen Menge dieser den Kermes wirksamer machen könne.

Die Bereitung des Antimonsulfurets auf dem nassen Wege, oder des *Kermes minerale*, wurde schon von Lemery beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahre 1720 von einem Wundarzte, La Ligerie.

Das Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel, als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Antimonsulfurets zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchemisten nannten das Antimonsulfuret in dieser Hinsicht *Lupus metallorum*. Auch das gewöhnliche Antimonsulfuret wird, in fein geriebnem Zustand, als Arzneimittel gebraucht. Es hat den Namen *Antimonium praeparatum*.

Das Antimonsulfuret wird beim Glühen an der Luft zersetzt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall in unreine antimonige Säure verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Antimonsulfuret auf einem Scherben von unglasirtem Töpfergut, unter fortdauerndem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele, bei einer so gelinden Hitze, dass die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muss sie abgekühlt und auf's Neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr vor Schmelzung, vermehrt wer-

den; und wenn sich kein Geruch von schwefliger Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimoniger Säure und aus zufälligen Ueberresten von Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht.

Wird Antimonsulfuret, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, die mehr oder weniger mit dunkelbrauner oder dunkelhyacinthrother Farbe durchscheinend, und unter dem Namen Spiessglanzglas, *Vitrum antimonii*, in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe vom Antimon angesehen, bis dass Proust zeigte, dass sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sei, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als einen Beweis, dass sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure enthalte, führt er an, dass, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflige Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Antimonsulfuret reducirt, und ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhalten werde. Nimmt man, statt reinen Schwefels, Antimonsulfuret, so wird dieses vom Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste Gasentwickelung. Daher pflegt man in den Apotheken, wenn man das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so dass es vollkommen oxydirt worden ist, diesem durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Antimonsulfuret, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Antimonsulfuret man nimmt, um so dunkeler wird das geschmolzene Glas. $\frac{1}{3}$ Schwefel auf 1 Th. Oxyd giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Antimonsulfuret. Das Vitrum antimonii soll, nach der Vorschrift der Pharmacopöe, durchsichtig und hell sein. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Antimonsulfuret, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man empfahl das Vitrum antimonii zur Bereitung des Brechweinsteins, weil man glaubte, dass es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit

hierzu hängt jedoch davon ab, dass Säuren bei der Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und Crocus antimonii unaufgelöst zurücklassen.

Crocus antimonii, Spiessglassafran, ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältniss, die von einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil Vitrum antimonii entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd im Ueberschuss ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung als Mineral in rothen nadelförmigen Krystallen; sie hat den Namen Rothspiessglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von H. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, dass $\frac{1}{3}$ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und $\frac{2}{3}$ desselben mit Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Es besteht dem zufolge aus 1 At. Antimonoxyd und 2 At. Antimonsulfuret, $\ddot{S}b\,\dddot{S}b^2$, und enthält 66,69 Procent Antimonsulfuret und 33,31 Procent Antimonoxyd. Mischt man so eben niedergeschlagenes Antimonsulfuret mit Antimonchlorür, welches man mit schwacher Chlorwasserstoffsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederzuschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches, statt vorher braun zu sein, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Antimonsulfuret mit Chlorwasserstoffsäure, bis dass sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege Crocus antimonii zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Antimonsulfuret genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heiss gemacht wird, dass sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Schichten, von welchen die obere Hepar antimonii ist und weggenommen wird; die untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse der vorigen Schicht, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöslichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein safranbraunes Pulver, welches *Crocus antimonii elotus* ge-

nannt wird. Es besteht, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und 2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflösliche Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als das Vitrum antimonii, an Säuren Antimonoxyd ab.

Jod-Antimonsulfuret. Antimonsulfuret und Jod verbinden sich sehr leicht, nach Henry d. j. und Garot; sie werden wohl getrocknet zu gleichen Theilen mit einander vermischt und in einem kleinen Glaskolben bei einer sehr gelinden Hitze auf der Sandkapelle sublimirt. Es bildet sich dabei ein rothes Gas, welches sich in dem oberen Theile des Kolbens zu glänzenden, durchsichtigen, mohnrothen Schuppen condensirt. Diese Schuppen schmelzen und sublimiren sich wieder bei gelinder Hitze; werden sie aber schnell und stark erhitzt, so zersetzen sie sich auf Kosten der Luft, es sublimirt Jod, und Schwefel, so wie Antimon, oxydiren sich. Auch in Chlorgas werden sie zersetzt. Die unmittelbare Einwirkung des Sonnenlichts verändert sie nicht. Sie haben einen stechenden, unangenehmen Geschmack und widerlichen Geruch. Von Wasser werden sie zersetzt, es löst sich Jodwasserstoffsäure auf, und es scheidet sich ein Gemenge von Antimonoxyd mit Schwefel ab. Alkohol und Aether ziehen aus dieser Verbindung Jod aus und scheiden ein gelbes Pulver ab. Schwefligsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas wirken nicht darauf. Wässrige Säuren und Alkalien zersezzen sie zuerst vermöge des Wassers, worauf die Wirkung auf die abgeschiedenen Materien auf gewöhnliche Weise folgt. Aus den von Henry und Garot angestellten analytischen Versuchen scheint zu folgen, dass sie aus Antimonsulfuret mit derjenigen Menge Jods besteht, welche das Antimon ohne Schwefel aufgenommen haben würde, in Folge dessen 100 Th. davon 23,2 Antimon, 8,9 Schwefel und 67,9 Jod enthalten.

2. *Antimoniges Sulfid.* Es wird erhalten, wenn antimonigsaures Kali in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt und ein Strom Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet wird. Der Niederschlag ist feuerroth und so ähnlich dem, welcher durch gleiche Zersetzung eines Antimonoxyd-Salzes erhalten wird, dass man sie dem Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann.

Getrocknet und erhitzt giebt es Schwefel ab und verwandelt sich in das Sulfuret. Von Chlorwasserstoffsäure wird es im Kochen mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Hinterlassung von Schwefel aufgelöst. Es besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 4 At. Schwefel, $\overset{////}{Sb}$, sein Atom wiegt 2417,563, und es enthält 66,72 Procent Antimon und 33,28 Procent Schwefel. — H. Rose hat gezeigt, dass, wenn der Auflösung von antimonigsaurem Kali in Chlorwasserstoffsäure Weinsäure beigemischt wird, man bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas, aus noch nicht völlig ausgemittelten Gründen, die nächste Schwefelungsstufe erhalte.

3. *Antimonsulfid* wird erhalten, wenn dasjenige Chlorantimon, welches seiner Zusammensetzung nach der Antimonsäure proportional ist, oder selbst auch, wenn die wasserhaltige Antimonsäure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird. Es hat eine viel blasser rothe Farbe, als die beiden vorhergehenden, und ist der Goldschwefel oder *Sulphur auratum ant.* verschiedener deutscher Pharmacopöen. Zu pharmaceutischem Behuf wird es am vortheilhaftesten erhalten, wenn 4 Th. kohlensaures Kali, 5 Th. Schwefelantimon und ein Theil Schwefel zusammengeschmolzen, darauf in kochendem Wasser aufgelöst werden, und die Auflösung dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird. Ob diese hier in Rede stehende Schwefelungsstufe eine wirkliche Verbindung oder nur eine Zusammenfällung sei, ist nicht mit völliger Zuverlässigkeit ausgemittelt, denn man kann aus dem zu pharmaceutischem Behufe bereiteten Präparate durch Kochen mit Terpenthinöl Schwefel ausziehen. Es besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 5 At. Schwefel, $\overset{/////}{Sb}$, sein Atom wiegt 2618,728, und es enthält 61,59 Procent Antimon und 38,41 Procent Schwefel.

Phosphorantimon ist weiss, hat metallischen Glanz und blättrigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weissen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weiss, mit Kohlenstoff.

Wasserstoffantimon soll nach Ruhland's Angabe entstehen, wenn man sich bei Zersetzung des Wassers durch die elektrische Säule des Antimons als negativen Leiters bedient, wobei sich von der Oberfläche des Metalles eine braune

Materie abscheidet, welche Wasserstoffantimon ist. Dieser Gegenstand verdient eine nähere Untersuchung.

Die Verbindungen des Antimons mit den *Salzbildern* werden bei den Salzen dieses Metalles abgehandelt.

Antimon-Metalle. — *Selenantimon* erhält man, wenn Antimon mit Selen zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selen abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selen bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem Vitrum und dem Crocus antimonii entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhalte.

Arsenikantimon bildet eine spröde, graue Metallmasse, die auch im Mineralreiche vorkommt. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Antimonkalium. Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, ungefähr bei dem Schmelzpunkte des Antimons. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelin's Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weissglühhitze, erhitzt werden. Man erhält nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurücklässt. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas's Versuchen werden

diese Verbindungen auch von kohlensaurem Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, um so reicher werden sie an Kalium und Natrium. Serullas hat mit diesem Antimonkalium Kupfer und Silber eingeschmolzen, deren Gegenwart die Reduction des Kaliums nicht verhindert. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich, und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Steinöl aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft oxydirt. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschuss von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekömmt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 Procent Kohle genau mischt und in einen lutirten Tiegel einer zweistündigen heftigen Weissglühhitze aussetzt. Man lässt die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher herausnimmt, so entzündet sie sich und brennt mit Funkensprühen. Oft geschieht es, dass, wenn dieser Pyrophor, welcher gewöhnlich einen zusammenhängenden Klumpen bildet, aus dem Tiegel genommen wird, er sich nicht sogleich entzündet; kommt er aber dann mit der geringsten Menge Feuchtigkeit in Berührung, so zerspringt er mit einem Knall und die umhergeworfenen Theile gerathen in volles Glühen. Man muss sich desshalb in Acht nehmen, denselben nicht mit den Fingern zu berühren, wodurch er gewöhnlich zum Explodiren gebracht wird, und dadurch Hände und Gesicht verletzen kann. Lässt man den Tiegel vor dem Oeffnen 5 bis 6 Stunden lang erkalten, so entzündet sich der Pyrophor nicht eher, als bis er befeuchtet wird, und schüttet man seinen Inhalt schnell in eine Flasche mit weiter Mündung, die dann mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen werden kann, so behält der Pyrophor seine Eigenschaft, in Berührung mit Wasser zu explodiren, Jahre lang.

Keine dieser Metallmischungen lässt sich bei der Weissglühhitze verflüchtigen.

Das Antimon wird in der Medizin sehr viel angewendet, und ist in vorigen Zeiten in unzähligen Formen versucht worden, von welchen jedoch nur wenige beibehalten sind. Die Antimonpräparate wirken, in grösserer Dose eingenom-

men, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten und befördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern missbrauchten, und durch auf's Gerathewohl eingegebene grössere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, so dass diese Präparate eine Zeit lang von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte *αντι* (gegen) und dem französischen Worte *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als Zusatz zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, ferner zur Reinigung des Goldes, und in Verbindung mit Blei macht es die Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgiessen bedient.

9. Tantal. (*Tantalum.*)

Das Tantal ist im Jahre 1802 von Ekeberg entdeckt worden. Er fand es in zwei früher nicht bekannt gewesenen Mineralien, das eine aus Finland, welches er Tantalit, und das andere von Ytterby in Roslagen, welches er Yttrotantal nannte. Im Tantalit ist es als Säure mit Eisenoxydul und Manganoxydul, und im Yttrotantal mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure verbunden. Man hat nachher diese Mineralien in der Gegend um Fahlun, und den Tantalit auch in Baiern und in America gefunden, aber man kann sie dessen ungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, indem er es mit der bekannten Fabel vom Tantalus verglich, der bis an das Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Im Jahre vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einem Minerale von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er *Columbium* nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien trieb, und mit dem Phosphor-

salz vor dem Löthrohr ein blaues, in's Rothe fallende Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht angehören, die aber auf Wolframsäure deuten. Wollaston zeigte darauf durch Versuche mit dem von Hatchett untersuchten Mineral, dass Columbium und Tantal einerlei Metall seien, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dass Hatchett's Columbiumsäure ein Gemenge von Tantalsäure mit Wolframsäure gewesen ist, obgleich man behauptet, dass Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht habe entdecken können.

Das Tantal gehört zu der Anzahl von Körpern, welche von Kohle nicht vollständig reducirt werden können. Ekeberg versuchte seine Reduction im Kohlentiegel, und erhielt eine graubraune, nicht metallische Masse, und dasselbe Resultat erhielt ich in Gemeinschaft mit den Herren Gahn und Eggertz. Wir bohrten in einen Kohlentiegel ein Loch von der Weite eines Gänsekiels, stampften geglühte Tantalsäure hinein, und setzten sie dann in einem lutirten hessischen Tiegel $1\frac{1}{2}$ Stunde lang einer sehr heftigen Gebläsehitze aus. Der Inhalt des Tiegels war nun zu einem Körper von der Gestalt des Loches zusammengefallen, war schmäler und kürzer geworden, und war auswendig schwach glänzend und in's Gelbe oder Rothe ziehend, inwendig aber schwarzgrau, ohne allen Metallglanz. Wir hielten die so erhaltene Substanz für Tantal, weil sie brennbar war, und sich beim Erhitzen in der Luft mit Feuererscheinung oxydirte. Als ich aber später versuchte, Tantal mittelst Kaliums aus einem Salze zu reduciren, welches denen analog ist, woraus Kiesel und Bor erhalten werden, nämlich aus Tantalfluorkalium, so erhielt ich einen mit ganz anderen Eigenschaften begabten Körper, der das rechte Tantal zu sein schien.

Es wird erhalten, wenn man das, durch gelinde Erhitzung von aller anhängenden Feuchtigkeit befreite, Salz auf dieselbe Art mit Kalium behandelt, wie ich bei Kiesel und Zirconium beschrieben habe. Das Tantal wird dann bei anfangender Glühhitze mit Feuererscheinung reducirt; und wenn man hierauf die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das Fluorkalium auf und das Tantal bleibt als ein schwarzes Pulver zurück, welches ausgewaschen und getrocknet wird.

Dieses Pulver lässt sich bei der Temperatur, wobei Glas schmilzt, nicht schmelzen. Unter dem Polirstahle nimmt es eisengraue Farbe und Metallglanz an. Es leitet in diesem Zustande fast gar nicht die Elektricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich noch lange vor dem Glühen und verglimmt mit grosser Lebhaftigkeit zu Tantalsäure, und es bleibt dabei kein Theil unverbrannt, wie diess mit Kiesel und Bor der Fall ist. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Königswasser wirken so wenig auf dasselbe, dass selbst, nachdem sie mit dem Metallpulver gekocht worden sind, Alkalien daraus kaum Spuren fällen. Dagegen wird das Tantal mit Wasserstoffgasentwickelung von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, welche sich damit sehr stark erwärmt. Noch schneller geht die Auflösung in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure vor sich. Auf nassem Wege wird das Tantalpulver nicht von kaustischem Alkali aufgelöst, aber beim Schmelzen damit oxydirt es sich sowohl auf Kosten des Wassers im Hydrate, als auf Kosten der Kohlensäure im kohlensauren Salze.

Die Eigenschaft des pulverförmigen, mit Kalium reducirten Tantals, die Elektricität nicht zu leiten, eine Eigenschaft, welche nicht bei dem Schwefeltantal vermisst wird, veranlasste mich, den gelblichen Ueberzug auf der im Kohlentiegel erhaltenen, zusammengebackenen Substanz zu untersuchen. Ich fand dann, dass die Tantalsäure, auf dieselbe Weise wie Chrom und so wie wir es auch bei der Titansäure finden werden, nur auf der äussersten Oberfläche, wo sie in unmittelbarer Berührung mit der Kohle war, zu Metall reducirt wird, und dass dieser gelbliche, schwach metallische Ueberzug Tantal war. Es leitet die Elektricität vollkommen so gut, wie irgend ein anderes Metall, was dagegen nicht mit dem inneren grauen Oxyde der Fall ist*). Mit einem polirten Achat gerieben, nimmt es stärkeren Glanz an, aber die Farbe zieht in die eisengraue. Fluorwasserstoffsäure löst es mit Wasserstoffgas-Entwickelung und mit Hinterlassung von Oxyd auf.

*) Zu diesen Versuchen bedient man sich mit grosser Leichtigkeit des Schweigger-Poggendorff'schen Multiplicators.

Das Atom des Tantals wiegt 1153,715 und wird mit Ta bezeichnet. Das Doppelatom, Ta, wiegt 2307,430.

Das Tantal hat zwei Oxydationsgrade, ein Oxyd und eine Säure.

1. *Tantaloxyd* wird erhalten, wenn Tantalsäure auf die eben angegebene Weise in einen Kohlentiegel $1\frac{1}{2}$ Stunde lang dem Gebläsefeuer ausgesetzt wird, wobei sie ihr Aussehen verändert und zu einem zusammenhängenden, nicht metallischen Körper zusammensintert, welcher, mit Ausnahme des äusserst dünnen metallischen Ueberzugs, Tantaloxyd ist. Das auf diese Art erhaltene Oxyd ist zu porös, um sein eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Seine Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polirstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt es einen glänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn es gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Es giebt gewöhnlich, wenn es gleich nach der Darstellung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Mangan-metall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan anzugehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht vollkommen befreit werden zu können scheint. Das Tantaloxyd giebt, wenn man es reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Seine kleinsten Theile sind so hart, dass sie das Glas ritzen. Es wird von keiner Säure, weder von Königswasser, noch von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, aufgelöst, aber wenn man es mit Kalihydrat schmilzt, so wird es oxydirt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft es. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt es und verwandelt sich in ein hellgraues Pulver, dessen Farbe ungleich ist. Es kann auf diese Art nicht vollkommen oxydirt werden. Dieses Oxyd kommt in einer eigenen Tantalit-Art von Kimito in Finland vor, welche sich vor anderen Tantaliten durch ein grösseres specifisches Gewicht (nämlich 7,9) und dadurch auszeichnet, dass es bei feinem Zerreiben ein zimmetbraunes Pulver giebt. Das Tantaloxyd ist darin mit Eisenoxydul und etwas Manganoxydul verbunden. Das Tantaloxyd besteht aus 1 At. Tantal und 1 At. Sauerstoff, Ta, sein Atom wiegt 1253,715, und es enthält 92,02 Proc. Tantal

und 7,98 Proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 8,672 Th. Sauerstoff auf.

2. *Tantalsäure.* Sie wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten. Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit 6- bis 8mal seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platintiegel bis zum glühenden Fluss erhitzt, bis alles wie eine klare Auflösung fliesst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses mit dem schwefelsauren Kali schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Sie ist aber in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Ammonium-Sulfhydrat digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weissen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, welches man mit ein wenig Ammonium-Sulfhydrat mischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weiss geworden ist. Man giesst die saure Flüssigkeit, die das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheissem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. In diesem Zustande ist sie ein weisses Pulver und röthet das Lackmuspapier. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im Geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft, auf Lackmuspapier zu reagiren. Das eigenth. Gewicht der geglühten Säure ist 6,5. Die wasserhaltige Säure enthält

11½ Procent Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die Tantalsäure wird in geringer Quantität in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann, aber der Niederschlag hält einen Theil Schwefelsäure hartnäckig zurück.

Ekeberg bereitete die Tantalsäure durch Glühen des Tantalits mit kaustischem Kali; die geschmolzene Masse zog er mit Wasser aus, und fällte aus dieser Auflösung die Tantalsäure mit Chlorwasserstoffsäure. Ausserdem, dass die Bereitung der Säure auf diese Art theuerer ist und weniger Ausbeute giebt, so hat diese Methode noch den Nachtheil, dass immer ein Rückstand der Säure in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst zurückbleibt, die, bei der Analyse tantalhaltiger Fossilien mit Kali, in allen den übrigen abgeschiedenen Bestandtheilen des Minerals eingemengt gefunden wird, ungefähr auf die nämliche Art, wie es mit der Kieselsäure der Fall ist. So wie die Tantalsäure auf dem trockenen Wege beim Schmelzen vom zweifach schwefelsauren Kali aufgelöst wird, eben so wird sie auf dem nassen Wege in grosser Menge vom zweifach oxalsauren Kali aufgelöst, wenn man wasserhaltige Tantalsäure damit kocht. Die Auflösung ist farblos. Alkalien schlagen die Tantalsäure wieder daraus nieder. Enthält die Säure Wolframsäure, so gesteht die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer milchähnlichen Gallerte, und steckt man ein kleines Stück Zinn oder Zink hinein, so bekommt sie einen Stich in's Blaue. Vom zweifach weinsauren Kali wird sie wenig oder gar nicht aufgenommen. Wollaston giebt an, dass die Tantalsäure in Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure auflöslich sei. Ich habe es nicht so gefunden. Diese Säuren nehmen eben so unbedeutende Spuren davon auf, wie die Mineralsäuren. Setzt man Kaliumeisencyanür zu einer Auflösung von Tantalsäure in saurem oxalsauren Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eine Galläpfelinfusion giebt dieser Auflösung eine orangegelbe Farbe, und wenn eine grössere Menge zugesetzt wird, entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Uebergiesst man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelinfusion, so nimmt es eine orangegelbe Farbe an, und die überste-

hende Flüssigkeit wird gelb. Von Sulfhydraten wird die Tantalsäure mit weisser Farbe gefällt, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. — Beim Glühen zeigt die wasserhaltige Säure nicht selten dieselbe Feuererscheinung, wie das Chromoxyd und die Zirkonerde. Durch Glühen wird sie auf dem nassen Wege völlig unauflöslich, und sie muss, um ihre Auflöslichkeit wieder zu erhalten, mit kaustischem Kali oder mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen werden. Die Tantalsäure wird vor dem Löthrohr in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase aufgelöst, welches, wenn man es gelinde erhitzt, unklar wird. Setzt man mehr von der Säure zu, so wird das Glas beim Erkalten emailweiss.

Die Tantalsäure enthält 88,49 Procent Tantal und 11,51 Procent Sauerstoff; 100 Th. Tantal nehmen 13,007 Th. Sauerstoff, d. h. $1\frac{1}{2}$ mal so viel wie im Oxyde, auf, sie besteht also aus 1 Doppelatom Tantal und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{T}a$, ihr Atom wiegt 2607,430, und ihre Sättigungscapacität ist 3,84, oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Schwefeltantal. Die Darstellung des Schwefeltantals ist schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefel, Schwefelwasserstoff, noch Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelkalium, weder auf dem nassen, noch auf dem trockenen Wege zersetzt. Erhitzt man aber Tantal bis zum anfangenden Glühen in Schwefelgas, so entzündet es sich und verbrennt zu Schwefeltantal. H. Rose, welcher diesen Körper zuerst darstellte, erhielt ihn dadurch, dass er Tantalsäure in einer Porzellanröhre bis zum Weissglühen erhitzte und Schwefelkohlenstoffgas darüber leitete. Die Operation ist ganz einfach. Die Röhre, worin sich die Tantalsäure befindet, wird in einen passenden Ofen gelegt; in das eine Ende derselben wird mittelst eines Korkes eine kleine Retorte angebracht, welche aus einem Stück Barometerröhre gemacht ist, woran man das eine Ende zur Kugel ausgeblasen hat, welche seitwärts heruntergebogen wird. In dieser Retorte ist der Schwefelkohlenstoff enthalten; und wenn die Röhre so in den Ofen eingelegt ist, dass die Kugel der Retorte 4 bis 5 Zoll weit von der Ofenwand entfernt ist, so strahlt diese während der Operation Hitze genug aus, um den Schwefelkohlenstoff langsam und gleichförmig in Gas zu verwandeln. In dem anderen Ende der Porzellanröhre be-

findet sich eine in Wasser eintauchende Glasröhre. Im Verlaufe der Operation wird der Schwefelkohlenstoff auf die Weise zersetzt, dass sich der Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas oxydirt, und der Schwefel zum Theil frei wird und zum Theil sich mit dem Metalle verbindet; zugleich geht aber viel Schwefelkohlenstoff unzersetzt über. Dass alle eingelegte Tantalsäure in Schwefeltantal verwandelt sei, erkennt man daran, wenn das durch die Röhre in das Wasser gehende Gas wieder zu Schwefelkohlenstoff condensirt wird. Man nimmt dann diese Röhre heraus und verschliesst die Porzellanröhre mit einem Korkstöpsel, worauf man die Kohlen aus dem Ofen nimmt und den Apparat erkalten lässt.

Das Schwefeltantal bildet eine körnige, pulverförmige, graue, metallglänzende Masse, von krystallisirtem Ansehen. Es hat grosse Aehnlichkeit mit Pulver von Graphit. Durch Druck kann es zu einer zusammenhängenden Masse zusammengebracht werden, welche noch stärkeren Glanz hat. Es fühlt sich weich an. Es leitet leicht die Elektricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich erst beim anfangenden Glühen, wobei der Schwefel mit blauer Flamme verbrennt. Die Ursache hiervon ist, dass sich das Tantal allein oxydirt und der Schwefel dabei als Gas entweicht und sich entzündet. Das Produkt der Verbrennung ist Tantalsäure, welche indess noch eine Portion Schwefelsäure so hartnäckig zurückhält, dass sie nicht durch blosses Glühen ausgetrieben werden kann; sie entweicht aber, wenn man das Glühen in einem Tiegel vornimmt, in welchen man, wenn er glüht, neben die Säure ein Stück reines kohlensaures Ammoniak legt, und ihn dann mit dem Deckel bedeckt. Hierdurch wird in dem Tiegel eine Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak gebildet, in welcher sich die Schwefelsäure verflüchtigt. — Lange der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, verbindet es sich damit und erhitzt sich ohne äusserlich angebrachte Wärme. Mit Hülfe von aussen angebrachter Wärme geht die Verbindung noch schneller vor sich, und es entsteht Chlorschwefel und Chlortantal, welche sich aber nicht mit einander vermischen, sondern von einander getrennt bleiben. Salpetersäure, Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen das Schwefeltantal nicht an, und wenn durch ihre Einwirkung etwas Geruch von Schwefel-

wasserstoffgas entsteht, so ist diess nur ein Zeichen von der Gegenwart fremder Schwefelmetalle. Königswasser oxydirt dasselbe im Kochen und löst eine geringe Menge Tantalsäure und Schwefelsäure auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst dasselbe mit Hinterlassung von Schwefel auf. Von kaustischem Alkali wird Schwefeltantal auf nassem Wege nicht angegriffen; werden sie aber zusammen geschmolzen, so erhält man, auch bei sehr gelinder Hitze, eine orangegelbe Masse, welche nach dem Erkalten ihre Farbe behält. An dünnen Kanten erscheint sie beim Durchsehen dunkel grünblau. Wird sie mit Wasser übergossen, so schwärzt sie sich sogleich, und das Wasser löst kaustisches Alkali auf (ohne allen Geschmack von Hepar, wenn die Luft während des Schmelzens gehörig abgehalten war), mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches auf nassem Wege von Neuem gebildetes Schwefeltantal ist. Beim Schmelzen entsteht nämlich tantalsaures Kali und Kalium-Sulfotantalat, welches in Berührung mit Wasser wieder in Kali und Schwefeltantal zersetzt wird. Dieses neugebildete Schwefeltantal oxydirt sich in wenigen Stunden und wird weiss, wenn es nicht von einer höheren Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, welche den Zutritt der Luft verhindert,

Das Schwefeltantal besteht aus 1 Doppelatom Tantal und 3 At. Schwefel, $\dddot{T}a$, sein Atom wiegt 2910,925, und es enthält 79,27 Procent Tantal und 20,33 Procent Schwefel.

Verbindungen von Tantal mit Wasserstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Bor und Kiesel sind nicht bekannt.

Tantalchlorid. Wird Tantal in reinem Chlorgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit Lebhaftigkeit. Es bildet dabei ein gelbes, in der Farbe dem Chlorgase ähnliches Gas, und condensirt sich auf den kälteren Theilen des Apparates in Gestalt einer weissen, etwas in's Gelbe fallenden, mehligen, nicht im Mindesten krystallinischen Substanz. Wird diese mit Wasser befeuchtet, so zischt sie, wie wenn man glühendes Eisen berührt, erhitzt sich, es bildet sich Tantalsäure, und Chlorwasserstoffsäure löst sich im Wasser, zugleich mit etwas Tantalsäure, auf, welche sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in halb durchscheinendem Zustande abscheidet. Die gelbliche Farbe der Verbindung scheint nicht von einem Eisengehalte herzurühren, denn sie wird, mit Auflösung

lösung von Cyaneisenkalium befeuchtet, gelb und nicht grünlich oder bräunlich.

Tantalfluorid. Er wird erhalten, wenn Tantalsäure mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wird. Geglühte Tantalsäure, die sich also in einem anderen isomerischen Zustande befindet, löst sich, mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, nicht darin auf, zerfällt aber darin und nimmt eine Portion Fluor daraus auf. Wasserhaltige Tantalsäure wird dagegen vollkommen von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, und wenn sie eine Einmengung von unzersetztem Tantalitpulver enthält, so bleibt dieses dabei, ohne dass die Fluorwasserstoffsäure es angreift, unaufgelöst zurück. Das Fluortantal löst sich ohne Farbe in Wasser auf. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, concentrirt sich die Auflösung bis zu einem gewissen Grade, welchen sie dann behält. Bei + 30° abgedampft, concentrirt sie sich noch mehr, und man erhält endlich, in Wasser ohne Rückstand auflösliche, Krystalle, welche eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Fluortantal, d. h. Tantalfluorwasserstoffsäure, zu sein scheinen. An der Luft verwittern diese Krystalle mit Verlust eines Theiles ihrer Säure, und sind dann nicht mehr vollkommen in Wasser auflöslich. Wird die saure Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, so erhält man eine emailweisse Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation, welche dasselbe ist, wie die verwitterten Krystalle. Es scheint Fluortantal zu sein, welches vom Wasser in sich auflösende Tantalfluorwasserstoffsäure und in unaufgelöst bleibende Tantalsäure zersetzt wird. Aber diese Tantalsäure ist zugleich chemisch mit einem Antheile Fluortantal in noch unbekanntem Verhältnisse verbunden. Fluortantal zersetzt sich oder verflüchtigt sich nicht im Glühen, und man muss es lange einer Atmosphäre von Ammoniak aussetzen, wenn es alles Fluor abgeben soll. Die Tantalfluorwasserstoffsäure giebt eigene Doppelsalze, welche ohne Zersetzung Glühhitze vertragen, welche aber beim Wiederauflösen ihrer Krystalle in Wasser gewöhnlich so zersetzt werden, dass die Auflösung sauer wird, und sich ein Doppelsalz mit weniger Fluor und mit mehr Tantalsäure unaufgelöst absetzt.

Tantalmetalle. Man kennt wenige Verbindungen von Tantal mit anderen Metallen. Es kann durch Kohle in Ver-

bindung mit Eisen und Mangan, und vielleicht mit noch anderen Metallen reducirt werden. Wird die Legirung mit Eisen oder Mangan in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt das Tantal unaufgelöst, und scheidet sich als ein schwarzes, vermuthlich kohlehaltiges, Pulver in dem Grade ab, als das andere Metall aufgelöst wird.

10. Titan. (*Titanium.*)

Das Titan findet sich im Urgebirge und in vulkanischen Gebirgsarten, und zwar nur oxydirt. Es bildet mehrere Mineralien, namentlich den Rutil, welcher fast reine Titansäure ist und sich ausgezeichnet unter anderen zu Käringbricka in Westmanland findet; ferner die verschiedenen Arten von Titaneisen, worin es als titansaures Eisenoxydul enthalten ist, und welches besonders zu Egersund in Norwegen in einem sehr mächtigen Lager vorkommt.

Das Titan ist im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, bei Untersuchung eines schwarzen, Schiesspulver ähnlichen Sandes von Menachan entdeckt worden. Er nannte das Fossil Menachanit und den darin entdeckten Körper Menachin. Als Klaproth im Jahre 1794 den Rutil untersuchte, fand er, dass derselbe aus einem unbekannten Metalloxyd bestehe, dessen Radikale er den Namen Titanium gab. Bei näherer Prüfung von Gregor's Arbeit ergab es sich nachher, dass Klaproth's neues Metall mit dem Menachin identisch war.

Um das Titan zu reduciren, setzt man ein Gemenge von Titansäure mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver, welches man mit gestossenem Glas bedeckt hat, in einem lutirten Tiegel dem stärksten Gebläsefeuer aus, welches man hervorbringen kann. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwerflüssig; man erhält es meistens nur als eine ungeschmolzene, kupferrothe Masse. Es ist ausserordentlich hart, ritzt Glas und selbst Stahl und Achat, ist in allen Säuren, mit Ausnahme der mit Salpetersäure vermischten Fluorwasserstoffsäure, unlöslich, und lässt sich nur durch Glühen mit Salpeter oxydiren, was langsam und ohne Detonation und unter Entwickelung von Stickoxydgas geschieht.

Unsere Kenntnisse von diesem Metall sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Im Jahre 1822 fand man auf

dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill in England, in der am Bodenstein eines Hohofens sitzenden Eisenschlacke kleine kupferrothe, stark glänzende, kubische Krystalle, die anfangs für Schwefeleisen gehalten wurden, von denen aber Wollaston zeigte, dass sie reines metallisches Titan waren. Diese Krystalle bekleideten die inneren Wände der Höhlungen eines geschmolzenen Eisenoxydulsilicats. Sie bildeten kleine, regelmässige Würfel, von denen die grössten nur $\frac{1}{40}$ Kubikzoll hatten. Einige zeigten, ähnlich wie die Kochsalzkrystalle, Vertiefungen wie von ausgefallenen kubischen Stücken. Sie ritzten Achat ganz deutlich. Ihr spec. Gewicht war 5,3. Vor'm Löthrohr waren sie ganz unschmelzbar, sie verloren nur etwas von ihrem Glanze, der durch Schmelzen mit Borax wiederhergestellt wurde. Weder von Borax, noch von kohlensauren Alkalien wurden sie im Schmelzen angegriffen. Seit dieser Entdeckung hat man solche Titankrystalle noch an mehreren anderen Orten in der Hohofenschlacke gefunden.

Eine unerwartete Methode, das Titan zu reduciren, ist neuerlich von H. Rose aufgefunden worden. In einem passenden Apparate lässt man Ammoniakgas zu wasserfreiem Titanchlorid treten, so lange, bis letzteres damit gesättigt ist. Die gebildete feste Salzmasse wird alsdann bis zur Verflüchtigung erhitzt. Hierbei sublimirt sich ein Theil des Salzes und ein anderer zersetzt sich, in der Art, dass sich Chlorwasserstoffsäuregas und Stickgas entwickeln und metallisches Titan zurückbleibt. Leitet man über die Masse, während sie erhitzt wird, einen Strom von Ammoniakgas, so wie bei der Reduction vom Chrom angeführt wurde, so wird das Titan nicht bloss theilweis, sondern vollständig reducirt. Das so dargestellte Titan ist, besonders auf den Berührungspunkten mit dem Glase, kupferroth und glänzend. Da es keiner sehr hohen Temperatur ausgesetzt war und es auf diese Art sehr fein zertheilt erhalten wird, so lässt es sich beim Erhitzen an der Luft entzünden und ist im Königswasser auflöslich. Man kann es in dieser Hinsicht mit dem Kiesel vergleichen, welcher durch hohe Temperatur sowohl seine Entzündlichkeit an der Luft, als seine Löslichkeit in der Fluorwasserstoffsäure verliert.

Das Atom des Titans wiegt, nach H. Rose, 303,662, nach Mosander 295,81. Es wird mit Ti bezeichnet.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind von H. Rose einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Er hat gezeigt, dass seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt, eine Salzbasē zu sein, wie man vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und desswegen auch mit dem grössten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan hat auch eine niedrigere Oxydationsstufe, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram, oder noch mehr mit dem Tantaloxyd sehr viel Analogie hat, aber noch nicht so genau, wie die Säure, bekannt ist.

1. *Titanoxyd;* es wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu ihrer Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält eine Masse, die auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde überzogen ist; diese ist Titanmetall, aber der grössere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren, sogar in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löse sich das Titanmetall auf; denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entsteht auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, dass ich lange glaubte, es löse sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, dass das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. — Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen lässt, und kann kaum in glühendem Salpeter oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne dass einige Zeichen zur

Reduction der Phosphorsäure sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in die reducirende Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf diesem Wege gebildet ist, dass die Titansäure nur an ihrer äusseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte.

2. *Titansäure.* Man findet sie im krystallisirten Zustande als Mineral; sie wird in der Mineralogie **Rutil** genannt. Die Krystalle sind rechtwinklige vierseitige, gestreifte Prismen von gelblichbrauner, seltner blutrother Farbe und starkem Glanz. Gewöhnlich enthalten sie eine geringe Menge von titansaurem Eisenoxydul und Manganoxydul eingemischt, welche wahrscheinlich die Ursache der Farbe sind; zuweilen enthalten sie auch Spuren von Zinnoxyd. Ihr spec. Gewicht ist 4,2; sie ritzen in Glas, werden aber vom Quarz geritzt.

Um aus dem Rutil reine Titansäure darzustellen, verfährt man folgendermaassen: Man reibt ihn zum feinsten Pulver, schlämmt dasselbe, vermischt es mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und schmilzt das Gemenge in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Alkali auszieht und saures titansaures Kali zurücklässt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen; sobald das Waschwasser anfängt, trübe durchzulaufen, nimmt man das titansaure Alkali vom Filtrum, und löst es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem man die Auflösung mit Wasser verdünnt hat, leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein, wobei sehr oft Schwefelzinn gefällt wird, welches man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird alsdann in eine Flasche gegossen, darin mit kaustischem Ammoniak gefällt und verkorkt. Auch kann die in einer Flasche enthaltene Flüssigkeit mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat gefällt werden, in welchem Falle ein möglicher Zinngehalt von dem Ueberschusse des Sulfhydrats aufgelöst wird. Der Niederschlag ist schwarz und besteht aus einem Gemenge von Titansäure mit Schwefeleisen und Schwefelmangan. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird das Klare mit einem Heber abgezogen, welches einen

am Geruch erkennbaren Ueberschuss von Ammonium-Sulfhydrat enthalten muss. Im entgegengesetzten Falle müsste es zugesetzt, die Flüssigkeit damit umgeschüttelt und darauf wieder klären gelassen werden. Der in der Flasche zurückbleibende Niederschlag wird mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser übergossen; diese löst die Schwefelmetalle auf, ohne die geringste Spur von Titansäure aufzunehmen. Aber die Flüssigkeit muss überschüssige schweflige Säure enthalten, wenn man sicher sein will, alles Eisen und Mangan ausgezogen zu haben. Die Titansäure wird auf ein Filtrum genommen, ausgewaschen und getrocknet. Diese leichte Methode, die Titansäure eisenfrei darzustellen, ist dieselbe, welche bei der Zirconerde angewendet wird, und ist für beide Fälle von Berthier vorgeschlagen. Die so gereinigte Titansäure ist weiss und behält diese Farbe auch nach dem Glühen, wiewohl sie, während sie heiss ist, citrongelb erscheint.

Zur Ausziehung der Titansäure aus dem titansauren Eisenoxydul (Titaneisen), dem verbreitetsten Titan-Mineral, giebt H. Rose folgendes Verfahren an: Das gepulverte und geschlämmte Mineral wird innig mit Schwefel gemengt und in einem verschlossenen Gefäss allmählig bis zum Glühen erhitzt. Auf Kosten des Eisenoxyduls bildet sich schweflige Säure und Schwefeleisen, welches letztere sich leicht vermittelst Chlorwasserstoffsäure wegnehmen lässt. Die zurückbleibende Titansäure wird gut ausgewaschen, getrocknet und in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Hierdurch werden die letzten Spuren von Eisenoxydul in Schwefeleisen verwandelt und können durch Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgezogen werden; die Titansäure bleibt alsdann rein zurück.

Eine bereits in Auflösung befindliche eisenhaltige Titansäure kann nach der bei der Zirconerde angeführten Methode (B. II. p. 391), vermittelst Weinsäure und Ammonium-Sulfhydrat, vom Eisen befreit werden.

Laugier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Chlorwasserstoffsäure die Titansäure mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber auf diese Weise dargestellt, enthält sie stets etwas

Eisen und bekommt nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Die reine Titansäure ist ein weisses, geschmackloses, unschmelzbares Pulver, welches jedesmal beim Erhitzen schön gelb und beim Erkalten wieder weiss wird. In Lackmusinfusion gelegt, röthet die Titansäure den Antheil von Flüssigkeit, den sie absorbirt, selbst wenn sie zuvor roth geglüht worden ist. Aber nach dem Glühen ist sie auf nassem Wege unlöslich. Es giebt drei Mittel, um ihr die Löslichkeit wieder zu geben: 1) Man schmilzt sie mit kohlensaurem Kali; 2) man digerirt sie als sehr feines Pulver mit concentrirter Schwefelsäure, bei einer hinreichend hohen Temperatur, um nach und nach den Ueberschuss von Säure abzudampfen; 3) man vermischt sie mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem Strom von Chlorgas; es bildet sich liquides Titanchlorid, welches man mit Wasser verdünnt.

Aus ihren Auflösungen in den Säuren wird die Titansäure durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist weiss, gallertartig, in Säuren sehr löslich, und selbst auch in geringer Menge löslich in den kohlensauren Alkalien, und ohne dass sich dabei Kohlensäure entwickelt. Eine vollständige Lösung in kohlensauren Alkalien ist nur dadurch zu erhalten, dass man ein aufgelöstes Titansalz tropfenweise in die Auflösung des kohlensauren Alkali's fallen lässt, mit der Vorsicht, dass man jedesmal die Wiederauflösung des Niederschlags abwartet, ehe man einen neuen Antheil vom Titansalz zusetzt. Ist die Säure schon seit einiger Zeit niedergeschlagen, so hat sie einen grossen Theil ihrer Löslichkeit verloren. Aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird sie durch fortgesetztes Kochen wieder niedergeschlagen. Um sie aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali oder Natron wieder zu erhalten, muss man die Flüssigkeit mit Salmiak vermischen und kochen.

Nach der Bemerkung von H. Rose ist die Titansäure mit dem Zinnoxyd isomorph, das heisst, beide haben gleiche Krystallform. Auch scheint sie insofern dieses Oxyd nachzuahmen, als sie in zwei isomerischen Modificationen bestehen kann, wiewohl diese weniger von einander unterschieden sind, als es bei dem Zinnoxyd der Fall ist. In der einen dieser Modificationen wird sie aus ihren sauren Auflösungen

durch Kali gefällt. Sie befindet sich alsdann im wasserhaltigen Zustande; aber diess macht nicht die Hauptverschiedenheit aus. Erhitzt man die trockne Säure langsam, so verliert sie zuerst ihr gebundenes Wasser, und erhöht man dann plötzlich die Temperatur bis zum Glühen, so zeigt sie dieselbe Feuererscheinung wie die Zirconerde, das Chromoxyd etc. Sie ist alsdann in die andere Modification übergegangen. Dieser Uebergang wird aber nicht allein durch Glühen hervorgebracht; selbst wenn man die verdünnte Auflösung von Titanchlorid oder von schwefelsaurer Titansäure längere Zeit kocht, so schlägt sich die Säure in dieser zweiten Modification vollständig nieder und ist alsdann in wässrigen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich. Wäscht man aus der mit Alkali geglühten Titansäure das Alkali mit Wasser aus, und kocht das zurückbleibende weisse Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, so befindet sich die erhaltene Titansäure ebenfalls in dieser zweiten Modification. In diesem Zustande zeichnet sie sich dadurch aus, dass, wenn man sie auf einem Filtrum auswäscht, die davon ablaufende Flüssigkeit nur so lange klar ist, als sie ein Salz aufgelöst enthält; dass aber die Titansäure, so wie man reines Wasser aufgiesst, mit diesem eine Art von Milch oder Emulsion bildet, welche durch das Filtrum geht, so dass zuletzt nichts mehr darauf bleibt. Um diess zu verhindern, wäscht man die Säure mit einer verdünnten Salmiaklösung, und verjagt dann den Salmiak durch Glühen. Auch in den im Mineralreich vorkommenden Verbindungen kommt die Titansäure in den beiden Modificationen vor; denn manche davon sind in Chlorwasserstoffsäure vollkommen löslich, andere dagegen werden davon nur zersetzt, und die Titansäure bleibt zurück, ohne sich aufzulösen.

Man hat zuweilen bei Mineralanalysen die Titansäure mit der Zirconerde verwechselt, mit welcher sie viel gemein hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äusseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell

emailblaue Farbe. Obgleich es daher, wenn diese Körper für sich vorkommen, nicht schwer auszumachen ist, mit welchem man es zu thun hat, so ist es doch, wenn sie zusammen vorkommen (wie z. B. in der nativen titansauren Zirconerde) unmöglich, sie auf eine solche Weise von einander zu scheiden, dass ihre relativen Mengen genau bestimmt werden können. Sie sind nämlich beide gleich auflöslich in kohlensaurem Alkali. Die Auflösungen der Zirconerde werden von schwefelsaurem Kali gefällt, aber nicht die der Titansäure, besonders wenn sie einen Ueberschuss an Säure haben; aber aus ihren vermengten Auflösungen fällt schwefelsaures Kali titansaure Ziconerde. Schwefelsaure Ziconerde wird nicht durch Kochen gefällt, aber schwefelsaure Titansäure wird gefällt, wenn sie hinreichend verdünnt ist; aus ihren vermengten Auflösungen wird dagegen durch Kochen wenig oder nichts gefällt. Die Auflösungen der Zirconerde werden nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen, dasselbe fällt aber die Titansäure mit brauner Farbe. Aus ihrer gemengten Auflösung wird nichts gefällt und das Zirconerdesalz löst schon gefälltes Cyaneisentitan mit brauner Farbe auf. Wird die Flüssigkeit gekocht, so entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure und beide werden niedergeschlagen. Galläpfelinfusion schlägt beide nieder. Es ist daher zu wünschen, dass eine Methode zu ihrer quantitativen Trennung gefunden werde.

Die Titansäure besteht aus 1 Atom Titan und 2 Atomen Sauerstoff, $\dot{T}i$, ihr Atom wiegt nach Rose 503,662, und sie enthält 60,29 Procent Titan und 39,71 Proc. Sauerstoff. Nach Mosander wiegt es 495,81, und enthält 59,662 Procent Titan und 40,338 Procent Sauerstoff.

Die Titansäure besitzt die, den schwachen Säuren im Allgemeinen eigenthümliche Eigenschaft, sich als Basis mit starken Säuren verbinden zu können und damit eine besondere Klasse von Salzen zu bilden, die man Titansalze nennen könnte. Indessen verbindet sie sich mit wenigen Säuren in so grosser Proportion wie die elektropositiven Oxyde, und selten bildet sie mit den Säuren Verbindungen, die den neutralen Salzen entsprechend sind.

Stellt man in eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn, so nimmt sie nach einiger Zeit eine blaue Farbe an, und Zink schlägt

zuletzt alle Titansäure in Gestalt eines dunkel violetten Pulvers nieder. Versucht man, dasselbe auf einem Filtrum zu sammeln, so wird es in Berührung mit der Luft wieder sehr bald weiss, welche Oxydation selbst unter der Flüssigkeit, aus welcher es niedergeschlagen wurde, allmählig wieder vor sich geht, und zwar unter Entwickelung von kleinen Luftblasen, die vielleicht Wasserstoffgas sind. Dieser Körper scheint den blauen Oxyden von Molybdän und Wolfram und dem grünen von Vanadin analog zu sein, und würde dann aus einer Verbindung von 1 Atom Titanoxyd mit 4 At. Titansäure bestehen, ohne welche Annahme es schwer bleibt, zu erklären, wie er durch so geringe Mengen von Sauerstoff in Titansäure verwandelt werden kann. Nach Berthier kann diese Verbindung auf trocknem Wege erhalten werden, wenn ein inniges Gemenge von 1 Th. reiner Titansäure, 1 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Schwefel in einem lutirten Kohlentiegel (oder bei Zusatz von $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver in einem gewöhnlichen Tiegel) der Weissglühhitze ausgesetzt wird. Nach dem Erkalten wird die herausgenommene Masse zu Pulver gerieben und mit Wasser behandelt, welches Schwefelnatrium auflöst und ein Gemenge von titansaurem Titanoxyd und Schwefeltitan zurücklässt. Säuren ziehen mit weinrother Farbe einen grossen Theil, jedoch nicht die ganze Menge, des ersteren aus.

Nach Berthier's Annahme ist das von mir beschriebene und durch Reduction der Titansäure im Kohlentiegel erhaltene Titanoxyd nichts weiter als eine analoge Verbindung, die bei der Reduction höchstens 6 Procent Sauerstoff verloren habe. Setzt man, nach ihm, ein Gemenge von Titansäure mit 0,24 ihres Gewichts Kohlenpulver in einem Kohlentiegel der Weissglühhitze aus, so kann sich der Sauerstoff-Verlust bis auf 20 Procent vom Gewicht der Titansäure belaufen, und dabei bildet sich ein von Titansäure freies, wirkliches Oxyd. Diese Angaben verdienen Aufmerksamkeit und eine nähere Prüfung.

Im Mineralreiche kommt ausser dem Rutil noch ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd vor, der sogenannte Anatas, dessen Krystallform von der des Rutils so abweichend ist, dass man sie für zwei verschiedene Körper halten musste. Dieser Anatas ist theils mit blauer, theils gelber und brauner Farbe durchscheinend, und besitzt denselben metallartigen Diamantglanz, wie das auf trockenem

Wege künstlich dargestellte Titanoxyd, und in der That ist es nicht unwahrscheinlich, dass er natürliches, krystallisirtes Titanoxyd ist. Leider ist dieses Mineral bis jetzt noch eine so grosse Seltenheit, dass es schwierig bleiben wird, diese Frage mit Gewissheit zu entscheiden.

Die Titansäure wird in der Porzellanmalerei als gelbe Farbe angewendet.

Schwefeltitan. Es ist von H. Rose entdeckt worden; er erhielt dasselbe, als er in einer Porzellanröhre Titansäure weissglühend machte und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber leitete. Die Umwandlung in Schwefelmetall erfordert eine starke und anhaltende Hitze; das Nähere des Verfahrens ist übrigens beim Schwefeltantal p. 158 beschrieben worden. Man erhält das Schwefeltitan in dichten, grünen Klumpen, die vom geringsten Druck einen dunkelgelben metallischen Strich annehmen. Zufolge seiner feinen Zertheilung lässt es sich wie Talkpulver als metallischer Ueberzug auf die Haut einreiben. In der Luft erhitzt, ist es sehr leicht zu rösten und bildet Titansäure. Von Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt beim Kochen zugleich den Schwefel und lässt den grössten Theil der Titansäure ungelöst; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich ein grosser Theil der Säure auf. Von kaustischem Kali wird es zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, welches ungelöst bleibt, und Schwefelkalium, welches sich auflöst. Von alkalischen Sulfhydraten wird es nicht aufgelöst; auch kann es nicht auf nassem Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden. Durch Schmelzen von Titansäure mit kohlensaurem Alkali und Schwefel bildet es sich nur bei Weissglühhitze, und zwar, wie schon erwähnt wurde, zugleich mit titansaurem Titanoxyd. Setzt man das Gemenge einem Gebläsefeuer aus, so erhält man, nach Berthier, sehr viel Schwefeltitan in goldgelben, glänzenden Blättchen, die nach Auflösung des Salzes in Wasser, durch Abschlämmung von der übrigen Masse getrennt werden können.

Das Schwefeltitan besteht aus 1 At. Titan und 2 Atomen Schwefel, $\dot{T}i$, sein Atom wiegt 705,992, und es enthält, nach Rose, 43,01 Proc. Titan und 56,99 Proc. Schwefel.

Phosphortitan; man erhält es, nach Chenevix, durch

Schmelzen von phosphorsaurer Titansäure mit Kohlenpulver bei strenger Weissglühhitze. Die Verbindung ist weiss, metallisch, spröde und von körnigem Bruch.

Die Verbindungen des Titans mit den *Salzbildern* werden bei den Titansalzen beschrieben. — Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen; diese Verbindungen sind noch wenig untersucht.

III. Abtheilung.

Metalle, die in salzartigen Verbindungen vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil ausmachen.

1. Gold. (*Aurum.*)

Das Gold wird stets nur in kleinen Mengen in der Natur angetroffen, aber man findet es fast in allen Ländern. In der grössten Menge hat man es in den dem Aequator am nächsten liegenden Theilen von Amerika, ferner in dem Sande mehrerer Flüsse Afrika's und in den Gegenden des Urals in Asien gefunden. Es kommt nur gediegen vor; gewöhnlich enthält es mehr oder weniger Silber, seltner ist sein Vorkommen in Verbindung mit Tellur. Es findet sich entweder in losen Erdschichten, aus denen es durch Flüsse, die jene durchschneiden, mitgeführt werden kann, oder in anstehendem Gestein. Zuweilen ist es in kleinen Partien in Schwefelkies eingewachsen, der dann nicht selten zufolge eines, durch das negativere Gold erregten elektrischen Einflusses mehr oder weniger vollständig in Eisenoxyd umgewandelt ist. Nach Gahn's Erfahrung giebt es kaum einen Schwefelkies, der nicht bei genauer Prüfung Spuren von Gold zu erkennen gäbe. In Südamerika und im Ural werden die grössten Mengen Goldes und mit der geringsten Mühe gewonnen. Gewöhnlich findet man es daselbst in grösseren und kleineren Körnern zerstreut in Grand, Sand und Erde, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Selten findet man es in so grossen Massen, wie die, welche man in Begleitung von mehreren andern 2 bis 4 Pfund schweren 1826 im Ural, in der Grube Zarewo-Alexandrowsk fand, und die 21 Pfund wog. Die wichtigsten europäischen Goldgruben sind in Ungarn.

Aus seinen Erzen wird das Gold durch Quecksilber geschieden, nachdem man das meiste fremde Gestein durch Waschen und Schlämmen entfernt hat; das Amalgam wird durch Auspressen in dünnem Leder vom überschüssigen Quecksilber befreit, und das übrige Quecksilber alsdann abdestillirt, wobei das Gold, gewöhnlich mit etwas Silber verbunden, zurückbleibt. Auf ihren Goldgehalt werden die Golderze folgendermaassen geprüft: das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft und die Auflösung mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul vermischt; hierdurch wird das Gold metallisch niedergeschlagen. Man sammelt es auf einem gewogenen Filtrum, wäscht es aus und trocknet es. Goldhaltiger Schwefelkies wird auf die Art geprüft, dass man ihn in fein gepulvertem Zustand mit rauchender Salpetersäure behandelt, wobei Gold und Schwefel ungelöst zurückbleiben. Der letztere wird alsdann in einem Tiegel vom Gold abgeraucht. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen so lange röstet, bis aller Schwefel weggebrannt ist, die Masse darauf fein pulvert und das leichte Eisenoxydpulver mit Wasser abschlämmt; das Gold bleibt zurück und kann von den letzten Antheilen von beigemengtem Eisenoxyd durch Chlorwasserstoffsäure befreit werden. Nach Boussingault kann man auf diese Weise schon mit 50 Gran eine Probe machen, indem man das Pulver vom gerösteten Schwefelkies in einer etwas weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre mit Wasser schlämmt.

Um aus gewöhnlichem verarbeiteten Golde reines Gold darzustellen, löst man es in Königswasser auf, und vermischt die Flüssigkeit mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul; diese schlägt das Gold metallisch nieder, dadurch, dass sich das Oxydulsalz in Oxydsalz umwandelt. Die Goldauflösung darf hierbei nur so wenig als möglich überschüssige Salpetersäure enthalten, dagegen aber muss sie einen Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure enthalten. Am besten ist es, vor der Fällung die Goldauflösung im Wasserbade so lange abzudampfen, als noch saure Dämpfe entweichen, und alsdann die Masse in Wasser aufzulösen und mit Chlorwasserstoffsäure zu vermischen. Aus einer concentrirten Auflösung wird das Gold in Gestalt eines braunen oder gelbbraunen Pulvers niedergeschlagen, welches durchaus nicht metallisch glänzend

ist und erst durch Reiben Metallglanz annimmt. Ist die Goldauflösung sehr verdünnt, so erscheint sie nach Zumischung der Eisenauflösung im ersten Augenblicke beim Durchsehen schön hellblau, und bei auffallendem Licht unklar rothgelb. Nach kurzer Zeit setzt sich das Gold als ein gelbes Pulver ab. Das Eisenoxydulsalz schlägt dabei das Gold vollständig nieder, und selbst wenn die Auflösung nicht mehr als $\frac{1}{64000}$ ihres Gewichts Gold enthält, wird nach einigen Stunden der Niederschlag sichtbar. Nachdem man von dem niedergeschlagenen Gold die Flüssigkeit abgegossen hat, digerirt man es mit etwas Chlorwasserstoffsäure, wäscht es dann aus und schmilzt es mit etwas Borax und Salpeter im Tiegel zu einer Masse zusammen.

Die Farbe und die äusseren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es muss daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Gränze. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fuss langen Drathe ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{2000}$ Linie Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit $\frac{1}{48}$ seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Drath ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold $\frac{1}{86}$ vom Volumen des Draths ausmacht. Reaumur überzog 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold, und zog das Ganze zu einem Drath aus, wovon 3 Ellen auf einen Gran gingen. Darauf wurde der Drath zur Breite von $\frac{1}{48}$ Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um $\frac{1}{4}$ verlängert wurde. Das Vergrösserungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Silber entdecken. Das Goldhäutchen machte hier einen 12 Millionentheil eines Zolles aus. Mit diesem äussersten Grade von Dehnbarkeit verbindet das Gold viele Cohäsionskraft, und nach von Sickingen's Versuchen trug ein 2 Fuss langer Golddrath, von einem Durchmesser von $\frac{3}{10}$ Linie,

beinahe 16½ Pfund, ehe er zerriss. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer, und erfordert zum Schmelzen + 1144° nach Daniell's Register-Pyrometer, unmittelbar abgelesen von der Ausdehnung des Platins, was corrigirt nach dem Ausdehnungs-Coëfficienten des Platins, so wie er von Dulong und Petit angegeben ist, auf Luftthermometergrade + 1097° ausmacht. Beim Schmelzen leuchtet es mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder in Gelb übergeht. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange in Fluss gehalten werden, ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Lässt man eine grössere Masse geschmolzenen Goldes langsam erkalten, so schiesst das zuerst erstarrende in kurzen 4seitigen Pyramiden an, welche die Hälften von regulären Octaëdern sind; und überhaupt hat das Gold eine so grosse Neigung zu krystallisiren, dass man es in der Natur häufig in vielen der zum regulären Krystallisationssystem gehörenden Formen angeschossen findet. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewendet werden können. Das specifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzen mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbe Farbe.

Das Atom des Goldes wiegt 1243,013 und wird mit Au bezeichnet; des Doppelatom, Au, wiegt 2486,026, und als solches geht das Gold vorzugsweise Verbindungen ein.

Oxydationsstufen des Goldes. Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat angegeben, Gold verbrenne durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas ausgesetzt würde; diess ist jedoch

grösstentheils bloss eine optische Täuschung, welche daraus entstanden ist, dass das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarben aussieht. Der Beweis dafür liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, dass man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn goldene Dräthe von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Indessen ist es nicht ganz unwahrscheinlich, dass das Gold eine purpurfarbige Oxydationsstufe habe, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bis jetzt kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

1. *Goldoxydul;* man erhält es, wenn man Goldchlorür in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergiesst, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches das Oxydul ist. Dasselbe wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an, sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein, auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt.

Das Goldoxydul enthält 96,13 Procent Gold und 3,87 Procent Sauerstoff; wir nehmen an, dass es aus 1 Doppelatom Gold und 1 At. Sauerstoff besteht und dass sein Atom, Äu, 2586,026 wiegt. Nach dem Uranoxydul und dem Quecksilberoxydul ist es die an Sauerstoff ärmste Salzbase.

2. *Goldoxyd;* es kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, Goldchlorid in Wasser aufzulösen, gebrannte Talkerde in einem sehr geringen Ueberschuss zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden, in

in der Flüssigkeit. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhält, worauf die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den grössten Theil des letzteren unaufgelöst zurücklässt. Wenn man sich einer verdünnten Salpetersäure bedient, so erhält man ein helles, röthlich-gelbes Oxyd, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man Goldchlorid mit einem Alkali niederschlagen, so muss man weniger hinzusetzen, als zur Sättigung des Chlors nöthig ist. Man erhält dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man früherhin für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, woraus aber das Chlorgold mit kochendheissem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkele, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden muss. Das Hydrat des Goldoxyds muss ohne Beihülfe äusserer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei + 100° getrocknet, so schrumpft es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, im letzteren lässt es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunkelen Orte, so überzieht es sich allmählig mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlichte oder nur im gewöhnlichen Tageslichte stehen lässt. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und lässt metallisches Gold zurück. Das Goldoxyd besteht aus 1 Doppelatom Gold und 3 At. Sauerstoff, oder aus 89,23 Procent Gold und 10,77 Procent Sauerstoff. Sein Atom, Äu, wiegt 2786,026.

Ueber die chemische Natur des Goldoxyds ist man lange in Ungewissheit gewesen; einer interessanten Arbeit von J. Pelletier, d. j., verdankt man die genauere Kenntniss

desselben. Er zeigte, dass das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und dass die Chlorwasserstoffsäure die einzige Säure ist, wovon es aufgelöst werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt, der Verbindung einer Base mit einer Säure ähnlich zu sein, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren in diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. In Selensäure jedoch löst sich das Gold, nach Mitscherlich, auf, indem sich selenigsaures Goldoxyd bildet. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farblosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, ausser der Chlorwasserstoffsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, dass die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschuss von Alkali einer Auflösung von Goldchlorid zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern dass die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste und eine farblose Verbindung gab, die während der Abdampfung Goldoxyd absetzte, die von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich Goldchlorid bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, dass, wenn eine Auflösung von Chlorkalium oder Chlornatrium mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und Goldchlorid nebst goldsaurem Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so dass sie farblos wird, und alsdann Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersetzung des goldsauren Salzes. Die alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryterde übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure goldsaure Baryterde ist, und die farblose Flüssigkeit enthält neben Chlorbarium zugleich goldsaure Baryterde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine koh-

lensaure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen kennt man jedoch bis jetzt wenig mehr, als dass sie existiren. Die einzige dieser Verbindungen, die man etwas näher studirt hat, ist *das goldsaure Ammoniak*, gewöhnlich unter dem Namen Knallgold, *aurum fulminans*, bekannt, welcher von der Eigenschaft dieser Verbindung, beim gelinden Erhitzen mit einem furchtbaren Knall zersetzt zu werden, abgeleitet ist.

Das Knallgold wird erhalten, wenn eine Auflösung von Goldchlorid mit überschüssigem kaustischen Ammoniak gefällt und damit digerirt wird. Man nimmt es auf's Filtrum, und wäscht es mit siedendheissem Wasser so lange aus, bis das durchgehende die Silberauflösung nicht mehr trübt; dann wird es auf Papier an einem warmen Orte, wo die Wärme den Siedpunkt des Wassers nicht erreichen kann, getrocknet. Es giebt zwei Arten von Knallgold. Die eine ist dunkelgelb, und wird gebildet, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Quantität Ammoniak gefällt wird; es ist eigentlich eine Verbindung von goldsaurem Ammoniak und einer Quantität Goldchlorid, und es giebt, wenn es mit 10- bis 12mal so viel Kieselmehl vermischt und in einer gläsernen Retorte destillirt wird, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas. Das Gold bleibt als Metall mit der Kieselsäure zurück, die davon ein rothbraunes Ansehen erhält. Dieses Knallgold erfordert eine höhere Temperatur zum Detoniren, und der Knall ist nicht sehr stark. Das Knallgold hingegen, welches durch Kochen mit ammoniakhaltigem, oder am besten mit einem mit Kali vermischten Wasser völlig ausgewaschen worden ist, hat eine gelbbraune, zum Purpur sich hinziehende Farbe, und detonirt nach dem Trocknen äusserst leicht mit einem starken Knall und einer schwachen Flamme. Es detonirt sowohl, wenn es etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt wird, als auch durch einen starken Hammerschlag; und wenn die Quantität davon gross ist, so schlägt es durch die Metallplatte, worauf es liegt. In einem so starken Gefässe erhitzt, dass dieses nicht zerschlagen werden kann, brennt es langsam, ohne Knall, ab; diess geschieht auch, wenn es mit irgend einem Pulver in grosser Menge gemischt und darauf erhitzt wird. Bei der Bereitung dieses Knallgoldes muss man sehr vorsichtig sein, und man

muss nichts davon verwahren, wenn es nicht unter Wasser geschieht, obgleich auch dieses nicht sicher ist. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit völliger Sicherheit bestimmt. Wenn man es in verschlossenen Gefässen hatte verbrennen lassen, fand man ein wenig Ammoniak unter den Produkten, die aus Wasser und Stickgas bestehen. Scheele zersetzte Knallgold, mit schwefelsaurem Kali vermischt, in einer Retorte, an deren Mündung er eine nasse Blase gebunden hatte. Er erhielt etwas Salmiak, ungefähr $\frac{1}{30}$ vom Gewicht des Knallgoldes, Wasser, Ammoniak und Stickgas. Dieser Umstand zeigt, dass das Knallgold eine grössere Quantität Ammoniak enthalten würde, als zur Zersetzung des Goldoxyds nöthig ist. Proust fand, dass 100 Theile Knallgold, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, 73 Theile Gold geben. Es ist am wahrscheinlichsten, dass das reine Knallgold so zusammengesetzt ist, dass das Goldoxyd darin doppelt so viel Ammoniak, als zu seiner Zersetzung erforderlich ist, und eine Quantität Wasser aufnimmt, dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem des Goldoxyds beträgt; eine Zusammensetzung, die durch die Formel $\dot{A}u + 2\,\dot{N}H^3 + \dot{H}$ ausgedrückt werden kann, und wonach das Knallgold 74,73 Procent Gold und 10,6 Procent Stickstoff enthält. Indessen ist wohl anzunehmen, dass es kein Wasser enthält; ein Wassergehalt würde die Heftigkeit seiner Explosion bedeutend vermindern; in diesem Falle wäre es nach der Formel $\dot{A}u + 2\dot{N}H^3$ zusammengesetzt, es enthielte 77,326 Proc. Gold und müsste bei der Zersetzung 11 Procent Stickgas bilden. Nach einem analytischen Versuche von Dumas gab das chlorfreie Knallgold 76,1 Proc. Gold, 9 Proc. Stickstoff und 14,9 Proc. Wasser. Dieses Resultat fällt, in Betreff des Goldgehaltes, zwischen die obigen, vorschlagsweise angeführten Verhältnisse, und der Stickstoffgehalt weicht zu sehr davon ab. Dumas glaubt jedoch, aus dieser Analyse schliessen zu können, dass das Knallgold aus 1 Atom Stickstoffgold, einer bis jetzt unbekannten Verbindung, 1 Doppelatom Ammoniak und 3 Atomen Wasser bestehe, nach der Formel $\dot{A}u\dot{N} + \dot{N}H^3 + 3\dot{H}$. Vergleicht man jedoch in dieser Formel die Atomenzahl der einfachen Elemente mit der in der letzteren der obigen Formeln, so sieht man, dass sie durchaus dieselbe ist, und dass also das Resultat der Analyse mit keiner derselben übereinstimmt. Dumas ist der Meinung, dass die Annahme eines Stickstoff-

goldes die Erklärung der Explosion erleichtere, indem sie dann analog würde mit der des Chlor- oder Jod-Stickstoffs. Was in der einen oder der anderen dieser Ansichten von der Zusammenparung der Elemente das Richtigste sein könne, lässt sich, so lange kein solches explodirendes Stickstoffmetall ohne Verbindung mit Ammoniak und Wasser dargestellt worden ist, durch Versuche nicht ermitteln, und auch dann würde eine solche Verbindung noch andere, vielleicht völlig eben so wahrscheinliche Erklärungen zulassen. Gegen Dumas's Ansicht könnte noch angeführt werden, dass das, als fertig gebildet angenommene Wasser, zufolge der grossen Wärme-Absorption bei dem Uebergang in die Gasform, ein Hinderniss für die Explosion sein müsste, da hingegen nach der Ansicht, nach welcher das Knallgold Goldoxyd-Ammoniak ist, die Verbrennung des Wasserstoffs im Ammoniak zu Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs im Goldoxyd, eine Quelle von Wärme-Entwickelung ist, durch welche die Heftigkeit der Explosion ungezwungen erklärt wird. Uebrigens ist es gewiss nützlich, alle Ansichten zu versuchen und zu vergleichen, unterdessen man vorzugsweise von derjenigen, die zur Zeit die einfachste scheint, so lange Anwendung macht, bis der absolute Vorzug der einen oder andern nachgewiesen wird.

Auch das chlorhaltige Knallgold ist von Dumas analysirt worden, und besteht nach ihm aus: Gold 73 Proc., Chlor 4,5 und Sauerstoff im Goldoxyd und Ammoniak 22,5. Das Verhältniss zwischen Gold und Chlor nähert sich dem von 3 At. des ersteren und 1 At. des letzteren. Man könnte hierdurch zu dem Schluss geführt werden, dass es eine chemische Verbindung von 2 At. Knallgold mit 1 At. eines unlöslichen basischen Salzes, Chlorgold-Ammoniak, sei; es ist jedoch möglich, dass das Ganze nur aus einer gleichzeitigen, vielleicht nach gleicher Atomenzahl geschehenden Fällung von beiden besteht, aus welcher durch Waschen das basische Salz allmählig mit gelber Farbe aufgelöst wird, so dass sich dessen Menge nach und nach vermindert, und man es nachher, wie Dumas fand, in veränderlichen Verhältnissen darin antrifft.

Das Gold kann aus dem Knallgolde wieder reducirt werden, wenn man es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, in die man nachher Eisen, Zink oder Quecksilber hin-

einlegt, die das Gold reduciren. Dasselbe geschieht auch, wenn kleine Quantitäten von Knallgold nach einander in geschmolzenen Schwefel eingetragen werden, oder wenn es mit einer grossen Menge Borax gerieben, und darauf geschmolzen wird. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so stark, dass es dieses Alkali allen Säuren entreisst. Wird Goldoxyd z. B. mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt, so bildet sich Knallgold, und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Goldoxyd verbindet sich im Schmelzen mit verschiedenen Glasflüssen und färbt dieselben rubinroth. Hierzu bedient man sich hauptsächlich einer Verbindung von Gold mit Zinnoxyd, welche *Goldpurpur des Cassius* genannt wird. Die Bereitung dieses Präparats geschieht am sichersten auf folgende Weise: Man löst Zinnchlorür in Wasser auf und schlägt daraus das Zinnoxyd durch Kochen mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Eisenoxydhydrat nieder, indem man dieses so lange in kleinen Quantitäten zusetzt, als noch Zinnoxyd gefällt wird. Dieses Oxyd wird alsdann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung in eine höchst verdünnte, von Salpetersäure freie Lösung von Goldchlorid getropft. Diese Lösung ist hinreichend verdünnt, wenn die ersten Tropfen von Zinnsalz einen dunklen Niederschlag hervorbringen, der beim Umrühren der Flüssigkeit verschwindet und dieselbe rosenroth oder purpurroth färbt. Geschieht diess nicht, so muss die Flüssigkeit stärker verdünnt und alsdann erst die Zinnauflösung nach und nach so lange zugetropft werden, als noch Gold auszufällen ist, mit der Vorsicht, dass kein bedeutender Ueberschuss zugemischt wird. Die Flüssigkeit sieht nun bei zurückgeworfenem Licht dunkelbraun unklar, beim Hindurchsehen aber klar und tief purpurroth aus. Nach 24 Stunden hat sich der Goldpurpur in leichten, dunkelbraunen, bei starkem Tageslicht purpurroth durchscheinenden Flocken niedergeschlagen und die Flüssigkeit ist farblos geworden. Hat sie eine schwache Rosafarbe behalten und wird filtrirt, so bleibt der Purpur im Papier und sie läuft farblos ab. Wird sie aber filtrirt, ehe sich der Purpur vollständig abgeschieden hat, so verstopfen sich zuletzt die Poren des Papiers in dem Grade, dass das Filtriren äusserst langsam geht.

Der ausgewaschene Niederschlag ist dunkelbraun und

wird beim Trocknen etwas heller. Gerieben giebt er ein schmuzig bläuliches Pulver. Zum Glühen erhitzt, giebt er etwas Wasser, aber keinen Sauerstoff, und verändert nicht sein Ansehen. Wird er im noch feuchten Zustande auf dem Filtrum mit kaustischem Ammoniak übergossen, so wird er aufgelöst und es läuft eine schön purpurrothe Flüssigkeit hindurch, die an Schönheit der Farbe mit der von übermangansaurem Kali wetteifert. Die concentrirte Flüssigkeit ist beim Hindurchsehen roth, zeigt aber bei auffallendem Lichte eine gewisse Unklarkeit, wie eine Flüssigkeit, worin eine durchsichtige Substanz aufgeschlämmt ist. Diese sinkt äusserst langsam zu Boden und hinterlässt nach Verlauf einer Woche eine weniger tief gefärbte, klare rothe Flüssigkeit, die auch bei zurückgeworfenem Lichte klar ist. Sie zeigt jedoch die eigenthümliche Erscheinung, dass sich die färbende Materie allmählig daraus absetzt, in der Art, dass die oberste Schicht der Flüssigkeit farblos wird, und dass die Farbe in beständigem Abnehmen von oben nach unten geht. Hierzu sind mehrere Wochen erforderlich, und wird das Gemisch umgeschüttelt, so erlangt es seine ursprüngliche Beschaffenheit wieder. Wird die Lösung in einem verschlossenen Gefässe 12 bis 24 Stunden lang einer Temperatur von + 60° bis 80° ausgesetzt, so schlägt sich der Purpur nieder, ohne nachher wieder aufgelöst werden zu können, wiewohl er im Uebrigen sein Ansehen nicht verändert hat. Bestreicht man mit der ammoniakalischen Auflösung ein Papier, so erscheint dasselbe nach dem Trocknen schmuzig blau gefärbt, und Ammoniak zieht die Farbe nicht wieder aus. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so gelatinirt sie bei einer gewissen Concentration, und lässt zuletzt den Purpur unverändert, aber in Ammoniak unlöslich, zurück. — Der Goldpurpur ist nicht auf nassem Wege in kaustischem Kali oder Natron löslich; auch wird er nicht im Schmelzen mit den kohlensauren Alkalien zersetzt, deren Kohlensäure dabei nicht ausgetrieben wird. Dagegen löst er sich in schmelzendem Glas auf, und zeigt dabei genau dieselbe Erscheinung, wie in der Ammoniak-Lösung, nämlich in geringerer Quantität ein vollkommen schönes und klar rubinrothes Glas, in grösserer Quantität dagegen ein Glas zu geben, welches im Durchsehen purpurfarben ist, im zurückgeworfenen Licht aber einen

schwachen Reflex, wie von eingemengtem Goldpulver zeigt. Man hat angegeben, der Goldpurpur verliere durch Quecksilber seinen Goldgehalt. Mit dem auf die oben angegebene Art bereiteten ist diess nicht der Fall. Aus noch ungetrocknetem Purpur kann man mit kochender Chlorwasserstoffsäure Zinnoxyd, ohne Spuren von Goldoxyd, auflösen, und hierbei bleibt metallisches Gold zurück. Aus geglühtem Purpur dagegen kann man mit Königswasser das Gold auflösen, und dabei bleibt das Zinnoxyd zurück, da es durch Glühen in Säuren unlöslich wird. Von saurem schwefelsauren Kali wird er in glühendem Fluss nur sehr unvollständig zersetzt.

Das nun Angeführte betraf den Goldpurpur, wie er nach der obigen, von Fuchs angegebenen Vorschrift erhalten wird, bei welcher die schöne Farbe des Präparats die Hauptsache ist. Ich werde nun noch Einiges über andere Bereitungsarten desselben angeben. Tropft man eine Lösung von Zinnchlorür in eine nicht sehr verdünnte Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher beim Umschütteln mit der Flüssigkeit halb durchscheinend gelbbraun zu sein scheint. Auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, bildet er ein schwarzes Pulver, welches durch Reiben metallisch und blassgelb wird. Er ist eine Verbindung von Gold mit metallischem Zinn, entstanden in Folge der Verwandtschaft des Goldes zum Zinn, wodurch ein Theil des letzteren zu Metall reducirt worden ist. Wird dagegen die Goldauflösung mit so viel Wasser verdünnt, dass dadurch die zuvorerwähnte scheinbare Wiederauflösung des Niederschlags zu einer rothen Flüssigkeit eintrifft, so erhält man durch Zutropfung von Zinnchlorür einen Purpur von lange nicht so schöner rother, sondern von mehr dunkelbräunlicher Farbe, der aber, wie der vorhergehende, in kaustischem Ammoniak zu einer rothen, in's Bräunliche ziehenden Flüssigkeit auflöslich ist. Dieser Purpur ist nach dem Trocknen schwarz oder schwarzbraun. Beim Glühen giebt er Wasser ohne Spur von Sauerstoffgas, indem er dabei ziegelroth wird und alsdann einem mechanischen Gemenge von fein zertheiltem Gold mit Zinnoxyd gleicht (eben so sieht nämlich nach dem Glühen ein gut zusammengeriebenes Gemenge von Goldoxyd mit schwefelsaurem Kali oder mit Kieselmehl aus).

Der Unterschied in der Bereitung beider liegt in der Zu-

sammensetzung des Zinnsalzes. Im ersteren Falle ist das Zinn darin in solcher Proportion enthalten, dass beim Austausch des Chlors gegen Sauerstoff die eine Hälfte davon Oxydul, und die andere Oxyd wird; im letzteren Falle dagegen entsteht bloss Oxydul daraus, mit Ausnahme des Antheils, der durch die in der Lösung enthaltene atmosphärische Luft oxydirt werden kann. Der erstere Purpur kann demnach die chemische Verbindung enthalten, welche die Ursache der Farbe ist, aber mit so viel Zinnoxyd gemengt, dass gerade dadurch die Farbe um so schöner wird. Ein solcher Purpur war, nach dem Trocknen bei + 100°, in 100 Theilen zusammengesetzt aus: Zinnoxyd 72,6, Gold 15,8, Wasser 11,6. Dieses Verhältniss stimmt mit 1 Atom Gold, 6 At. Zinnoxyd und 8 At. Wasser gut überein; allein bei anderen, auf dieselbe Art bereiteten Purpurproben bekam ich etwas abweichende Verhältnisse, was anzudeuten scheint, dass in diesem Falle vielleicht kein solches bestimmtes Atomverhältniss gesucht werden darf. Bei der Analyse eines mit Zinnchlorür bereiteten, und bei etwas über + 100° getrockneten Purpurs bekam ich Zinnoxyd 64, Gold 28 und Wasser 7,6 (Verlust 0,4). Dieses Resultat stimmt, abgesehen von einem ganz unbedeutenden Ueberschuss an Zinnoxyd, mit 1 At. Gold, 3 At. Zinnoxyd und 3 At. Wasser überein. Welche Wichtigkeit bei diesen Versuchen in dem Umstand liegt, dass bei dem ersteren die Proportion des Goldes zum Zinnoxyd gerade halb so gross ist, wie bei dem letzteren, mögen fernere Versuche entscheiden. — Die Angaben über die Zusammensetzung des Purpurs sind übrigens abweichend. Die oben angeführten beiden Analysen geben in 100 Th. geglühten Purpurs 18 und 30,725 Gold; Proust fand 24, Buisson 28,5, Gay-Lussac 30,86, Oberkampf in einem blasseren Purpur 20 und in einem dunkleren 39,82 Procent Gold. Alle diese Abweichungen im Resultate beweisen, dass man wohl noch keine Methode gefunden hat, wodurch man die gefärbte Verbindung ohne alle Einmengung von Zinnoxyd darstellen kann.

In Betreff der Frage, in welchem Zustande das Gold im Purpur enthalten sei, ist man getheilter Meinung gewesen. Bei den von mir 1812 beschriebenen ersten Versuchen über die Zusammensetzung des Goldpurpurs äusserte ich die Vermuthung, das Gold habe vielleicht eine zwischen

seinem Oxydul und seinem Oxyd liegende Oxydationsstufe, welche vielleicht roth sei und sich im Purpur mit einem Zinnoxyd verbunden befinde, welches zwischen den beiden anderen Oxydationsstufen des Zinns in der Mitte liege. Gay-Lussac und mehrere andere Chemiker haben zu beweisen gesucht, dass das Gold im Purpur nicht in oxydirter, sondern in metallischer Form enthalten und mit dem Zinnoxyd in einem Zustande verbunden sei, den Gay-Lussac *adhérence intime sans diffusion* nennt. Welche von diesen Ansichten die richtige sei, lässt sich jetzt noch nicht entscheiden. Die meinige kann ich nicht beweisen. Die Resultate der von mir angestellten Analysen scheinen eher dagegen zu sprechen, denn sie scheinen bestimmte Atomverhältnisse zwischen Gold und Zinnoxyd anzuzeigen. Ferner scheint ihr der Umstand zu widersprechen, dass der Purpur, wenn er das Gold als Oxyd enthielte, Sauerstoffgas geben müsste, was nicht geschieht. Aber darum setzt auch gerade die Hypothese voraus, dass das Zinn nicht auf der höchsten Oxydationsstufe darin enthalten sei, sondern dass das darin enthaltene Zinnoxyd allen den Sauerstoff, welchen das Goldoxyd liefern kann, braucht, um in Zinnoxyd überzugehen. Ein solches Verhältniss kann statthaben, wenn das vermuthete Goldoxyd aus 1 Atom Gold und 1 At. Sauerstoff besteht und dieses so zusammengesetzte Oxyd mit dem intermediären Oxyd des Zinns, oder dessen Sesquioxydul, verbunden ist, welches aus 2 Atomen Zinn und 3 At. Sauerstoff besteht, in welchem Falle der Goldpurpur nach der Formel $\dot{A}u\,\ddot{S}n$*) zusammengesetzt wäre. Die wasserfreie Verbindung würde dann 39,92 Procent Gold, oder so viel wie Oberkampf fand, enthalten und zu der allgemeinen Verbindungsart von analog zusammengesetzten Metalloxyden gehören, wozu wir im Spinell, Gahnit, Franklinit u. a. als Mineralien vorkommenden Verbindungen zweier verschiedener Metalloxyde, von analoger Zusammensetzung wie das nun angeführte Beispiel, Belege finden. Die blosse Ansicht der Formel zeigt, mit welcher Leichtigkeit eine solche Verbindung müsse in Gold und in ein Zinnoxyd verwandelt werden können, welches auf 1 Atom Zinn 2 At. Sauerstoff enthält, was die Zusammensetzung des gewöhnlichen Zinnoxyds ist. — Die Gründe für die entge-

*) $\ddot{S}n$ bedeutet ein Doppelatom Zinn.

gengesetzte Meinung sind von folgenden Umständen hergenommen: 1. dass eine neutrale und verdünnte Goldauflösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul mit Purpurfarbe gefällt wird, und dass dieser Niederschlag zum Färben des Glases anwendbar ist; 2. dass es gelungen ist, mit äusserst fein geriebenem Blattgolde Glasflüsse purpurroth zu färben; 3. dass, nach Marcadieu, ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Gold und Zinn mit Zink bei der Auflösung des letzteren in Salpetersäure Goldpurpur zurückliess. Gay-Lussac schmolz 2 Theile Gold, $3\frac{1}{2}$ Theile Zinn und 15 Theile Silber zusammen; bei Auflösung des Silbers in Salpetersäure blieb Goldpurpur zurück. Da die Salpetersäure das Zinn oxydirt, ohne das Gold anzugreifen, so schloss er, müsse der Purpur ein inniges Gemenge von Zinnoxyd mit Gold sein. — Diese Beweise sind jedoch nicht entscheidend. Die ersten zeigen, dass, wenn ein rothes Goldoxyd die Ursache der Farbe ist, welche der Purpur den Glasflüssen ertheilt, das Zinnoxyd für die Farbe nicht nöthig ist, und dass das Gold unter Mitwirkung des Glases oxydirt werden könne, gleich wie es mit dem Silber geschieht, welches sonst auch nicht von blosser höherer Temperatur oxydirt wird. Der Versuch, Gemische von Gold und Zinn mit anderen Metallen aufzulösen, spricht mehr für jene Ansicht; auch hier wäre es denkbar, dass die Salpetersäure, wiewohl sie das Gold für sich nicht oxydirt, diess doch thäte, wenn es mit anderen Metallen verbunden wäre, ähnlich wie es bei Platin der Fall ist. Dieses Resultat scheint nicht vereinbar mit der Annahme eines Zinnoxyds im Purpur, welches eine intermediäre Oxydationsstufe wäre, da die Salpetersäure das Zinn allein bis zum Maximum oxydirt. Inzwischen hat man vergeblich versucht, durch Zusammenfällung von reducirtem Gold mit Thonerdehydrat, Antimonoxyd u. dergl. einen dem Purpur ähnlichen Körper hervorzubringen; und endlich scheint die Löslichkeit des Goldpurpurs in Ammoniak schwierig aus einer Verbindung von Gold mit Zinnoxyd erklärbar zu sein, da sich das letztere auflösen, und das fein vertheilte Gold zurückbleiben müsste.

Der Goldpurpur wird als färbende Materie für die Darstellung des Rubinglases und in der Porzellanmalerei angewendet.

Ehe ich die Oxyde des Goldes verlasse, werde ich noch

einige Worte über die wahrscheinliche Existenz des zwischen dem Oxydul und dem Oxyd liegenden, vermuthlich im Goldpurpur enthaltenen, purpurrothen Goldoxyds anführen. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier filtrirt wird. Dieses wird davon hell purpurroth; und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen, der Niederschlag scheint das purpurfarbige Oxyd zu enthalten, und kann von Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden. Oberkampf fand, dass, wenn man durch eine Auflösung von Goldchlorid lange Wasserstoffgas leitet, sich die Farbe derselben von Gelb zu schön Purpurroth, ohne Niederschlag, verändert. Wird die rothe Auflösung erhitzt, so setzt sich metallisches Gold daraus ab, und sie wird gelb. Diese Umstände scheinen dafür zu sprechen, dass es sowohl mit Sauerstoff, als mit Chlor rothe Goldverbindungen giebt, welche sich nur unter gewissen, nicht genau ermittelten Umständen bilden. Da, wie schon angeführt ist, die beiden Sauerstoff-Verbindungen des Goldes aus 1 Doppelatom Gold mit 1 und mit 3 Atomen Sauerstoff bestehen, und also zwischen diesen ein bestimmtes und natürliches Zwischenglied existirte, welches 2 At. Sauerstoff enthielte, oder aus 1 At. Gold und 1 At. Sauerstoff, Au, zusammengesetzt wäre, so vermehrt dieser Umstand die Wahrscheinlichkeit der Vermuthung, dass es ein solches Oxyd, sowie eine entsprechende Chlorverbindung gebe, um so mehr, als diess das natürlichste Verbindungs-Verhältniss zwischen beiden zu sein scheint, wenn wir anders nicht durch die Umstände irre geführt sind, nach denen wir uns bei der Bestimmung dessen, was das Gewicht von einem Atom Gold ist, gerichtet haben.

Schwefelgold. Das Gold verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefel. 1. *Goldsulfuret.* Man erhält es, wenn in eine kochende Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Es bilden sich hierbei Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Schwefelgold,

welches sich mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe niederschlägt. In Masse ist es nach dem Trocknen schwarz, giebt aber ein dunkelbraunes Pulver. Beim Erhitzen giebt es Schwefel und hinterlässt Gold. Es ist nicht untersucht, ob es eine Schwefelbase ist. Es besteht aus 92,51 Procent Gold und 7,49 Procent Schwefel = $\dot{A}u$.

2. *Goldsulfid.* Es bildet sich, wenn eine verdünnte Auflösung von Goldchlorid in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Es entsteht auch auf trockenem Wege durch Schmelzen von Fünffach-Schwefelkalium mit überschüssigem Gold; das gebildete Kalium-Sulfaurat wird in Wasser gelöst und das Goldsulfid daraus durch eine Säure gefällt. Es scheidet sich als eine flockige, dunkelgelbe Masse ab, die nach dem Trocknen dunkler wird und bei gelinder Erhitzung den Schwefel verliert. Diese Verbindung verhält sich zu andern Sulfiden wie eine Schwefelbase, und bildet damit eigene Schwefelsalze; zu den basischen Sulfureten aber verhält sie sich wie ein Sulfid. Sie ist desshalb in den alkalischen Sulfureten löslich, und treibt im Kochen aus den Sulfhydraten das Wasserstoffsulfid aus. Das Goldsulfid löst sich ferner im kochenden kaustischen Kali auf, unter Zurücklassung einer gewissen Menge reducirten Goldes; denn um sich in Schwefelkalium zu verwandeln, tritt das Kali seinen Sauerstoff nicht an das Gold, sondern an Schwefel ab, das Kalium aber verbindet sich mit einer gewissen Menge Schwefel, den es ebenfalls vom Golde aufnimmt, so dass man das mit diesen beiden Antheilen Schwefel verbunden gewesene Gold reducirt erhält. — Das Goldsulfid enthält, nach der Analyse von Oberkampf, 80,47 Procent Gold und 19,53 Procent Schwefel, oder 100 Th. Metall sind darin mit 24,27 Schwefel verbunden. Es besteht aus 1 Doppelatom Gold und 3 At. Schwefel, $\dddot{A}u$; sein At. wiegt 3089,521.

Phosphorgold. Das Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weisse Farbe. Es wird durch Glühen in offenen Gefässen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampf's Versuchen, erst metallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzu kömmt, verbindet es

sich mit dem Golde zu einer schwarzen, gleichförmigen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt, und metallisches Gold zurücklässt. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während der Phosphor zu Säure oxydirt wird. Oberkampf's Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem *Kohlenstoff* verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, dass Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhielt, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von deren Zubereitung man dort ein Geheimniss macht. Diese gelbe Farbe war jedoch nur oberflächlich.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich das Gold nicht. Ritter behauptete jedoch, dass in der elektrischen Säule, wenn Dräthe von Gold als Entlader durch Wasser dienen, auf der negativen Seite ein mit Wasserstoff verbundenes Gold gebildet werde.

Goldlegirungen. Die Verbindungen des Goldes mit den Radikalen der Alkalien und Erden sind noch nicht untersucht.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und fliessen als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr $\frac{1}{241}$ Arsenik enthält. $\frac{1}{900}$ Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert*).

Mit *Tellur* verbunden findet sich das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen (Vergl. S. 31 u. 32). Die Verbindung heisst *Goldtellurid;* es verbindet sich als elektronegativer Körper mit den basischen Tellurmetallen (Tellureten) und bildet damit die Telluraurate. In seiner Zusammensetzung

*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe geglaubt, dass ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewendet werden, von dieser Ordnung abweichen müsste, weil der Leser natürlicherweise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewendeten am ersten aufsucht.

ist es dem Goldoxyd proportional; es entsteht durch Fällung von Goldchlorid mit Tellurwasserstoffgas oder Tellurkalium. In dem sogenannten Schrifterz ist das Gold mit der doppelten Menge Tellur verbunden zu einem Uebergoldtellurid, vereinigt mit Tellursilber, welches letztere darin die Rolle der Base spielt.

Mit *Antimon* schmilzt das Gold leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurücklässt.

Gold mit $\frac{1}{14}$ *Platin* hat eine blassgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer grösseren Menge Platin verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird strengflüssig.

Das Gold lässt sich mit *Iridium*, *Rhodium* und *Osmium* zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält, wenn seine Menge überwiegend ist. Gleiche Theile Gold und *Palladium* geben ein beinahe weisses Gemisch. Auch wenig Palladium macht die Farbe des Goldes heller.

Silber und Gold geben eine wie Gold geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe, als das Gold. 4 Th. Gold mit 1 Th. Silber machte das Elektrum der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, dass sie beim Lichte des Feuers glänzender als Silber sei. Eine ähnliche Verbindung kommt unter diesem Namen als Mineral vor. Selten findet sich das Gold silberfrei in der Natur, und bisweilen macht das Silber mehr als $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der Verbindung aus, entsprechend 1 Atom Silber mit 1 Doppelatom Gold. Allein zwischen diesem und dem sehr geringen Silbergehalt, mit dem sich das Gold von gewissen Orten verbunden findet, liegen eine Menge unbestimmter Zwischenstufen, aus denen hervorzugehen scheint, dass sich beide Metalle in unbestimmten Proportionen miteinander verbunden haben. Zwar hat Boussingault vermuthet und durch mehrere Analysen zu bekräftigen gesucht, dass diese Verbindungen nur nach gewissen Atomverhältnissen zusammengesetzt seien; aber Gustav Rose hat gezeigt, dass selbst in den regelmässigsten Krystallen von gediegenem Golde das Silber in Proportionen enthalten ist, die keinem einfachen Atomverhältniss entsprechen, wie denn diess auch nicht durch

die Krystallform bedingt ist, da sowohl Silber als Gold eine und dieselbe Krystallform haben. Der gewöhnlichere Silbergehalt des aus goldführendem Sande ausgewaschenen Goldes beträgt ungefähr 8 bis 10 Procent, ohne jedoch in verschiedenen Körnern von einer und derselben Stelle gleich zu sein.

Nach Boussingault's Bemerkung haben diese natürlichen Verbindungen ein geringeres specifisches Gewicht, als das Mittel aus den Gewichten der beiden Metalle. Auch Rose fand diess so, wiewohl bei seinen Wägungen die Abweichung von den Mittelgewichten geringer war. Der erstere wog ein gediegenes Gold von Rio Sucio, welches 12,06 Procent Silber enthielt, und fand sein spec. Gewicht 14,69. Rose fand es bei Gold von Alex. Andrejewsk, welches 12,07 Proc. Silber enthielt, 17,402. Das Mittelgewicht wäre 18,223. Ein anderes silberhaltiges Gold, mit 13,19 Proc. Silber, hatte 16,869 spec. Gewicht, was noch mehr vom Mittelgewicht abweicht.

Quecksilber verbindet sich mit dem Gold leicht zu einem weissen Amalgam, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dendritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschiesst. Das gesättigte Amalgam ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt und lässt das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgams bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Diess geschieht auf die Art, dass man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Quecksilber überzieht; auf die Weise nämlich, dass man es mit Salpetersäure und ein wenig Quecksilber bestreicht, so dass das Metall überall gleich damit überzogen ist, das Goldamalgam darauf legt, und das Quecksilber alsdann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt nun als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und Grünspan, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet, (welche Mischung Glühwachs genannt wird). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, welches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 3 Th. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polirstahl oder Blutstein polirt, wobei

wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solchen Sachen, die nicht gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt Lappen in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man polirt sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinwand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur.

Das Gold verbindet sich mit reinem *Kupfer* zu einer geschmeidigen Legirung. Das zu gewöhnlichen Schmucksachen verarbeitete Gold, welches 23,6 Procent Kupfer enthält, läuft während des Gebrauchs nicht selten dunkel an und sieht schmuzig aus, was von der Oxydation des Kupfers herrührt. Wenn man es dann mit etwas kaustischem Ammoniak wäscht, so bekommt es die Goldfarbe wieder. Mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde.

Gold mit $\frac{1}{12}$ *Wismuth* giebt eine spröde, blassgelbe Verbindung. Es ist nicht mehr als $\frac{1}{1920}$ Wismuth nöthig, um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe bei einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon.

Zinn hat eine überaus grosse Verwandtschaft zum Golde. Ich habe angeführt, dass beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man concentrirte Auflösungen von Goldchlorid und Zinnchlorür zusammenmischt. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weisse, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Goldpurpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weissen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit; und es behält etwas davon auch mit $\frac{1}{12}$ Zinn.

Blei schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit $\frac{1}{12}$ Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas. Schon $\frac{1}{1920}$ Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde.

2 Th. *Messing* zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Th. Gold.

Nickel und Gold geben eine spröde blassgelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem Nickel gemacht ist.

Gold mit $\frac{1}{14}$ *Kobalt* giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit $\frac{1}{65}$ Kobalt noch ungeschmeidig, aber mit $\frac{1}{130}$ lässt sich das Gold noch schmieden.

Gold verbindet sich mit dem *Eisen* zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weisse Farbe und lässt sich härten, so dass sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann.

Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blass gelbbraunen, spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefässen, als durch Cupellirung zersetzt wird.

Wegen seiner Weichheit wird das Gold in der Regel nicht in reinem Zustande zu Münzen und zu Goldarbeiten angewandt, sondern man versetzt es, um ihm eine grössere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit beiden zugleich. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn verarbeitetes Gold $\frac{3}{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, dass es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt $72\frac{56}{121}$ Ass, oder etwas mehr als $\frac{1}{4}$ Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält $70\frac{764}{1089}$ Ass Gold. In Schweden darf das Gold nicht von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän, beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen andern Ländern darf Gold von jedem Gehalt

verarbeitet werden. Die Güte des verarbeiteten Goldes wird vom Controlwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wie ich beim Silber ausführlicher sagen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probiren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probirstein mittelst sogenannter Probirnadeln geprüft. Der Probirstein ist eine schwarze, geschliffene Kieselschieferart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis $23\frac{1}{3}$, und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als: mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Silber und $\frac{1}{3}$ Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Kupfer. Auf dem Probirstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probirnadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit $3\frac{1}{2}$mal so viel reinem Silber, als das reine Gold beträgt, und mit 3- bis 4mal so viel Blei, als diese Masse wiegt, zusammengeschmolzen, und dieses letztere nachher auf einer Kapelle in einem Probirofen abgetrieben *). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück, und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts der Mischung ausmachen muss, wenn sie recht gelingen soll. Das Goldgemisch wird in dünne Bleche ausgeschmiedet, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen geglüht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetriger Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unaufgelöst. Nachdem die Säure

*) Von dieser Operation ausführlicher beim Silber.

gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch von Chlorwasserstoffsäure freie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgemessen, dass das Gold die Form der Rolle behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müsste, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft bekommt, von einer Kochsalzauflösung getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und geglüht. Nachdem man bei der Cupellirung aus dem erlittenen Verlust der Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation muss man berücksichtigen, dass Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Chlorwasserstoffsäure oder salpetrige Säure enthält; im letzteren Falle wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Grossen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheidewasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht ersetzt, wenn der Goldgehalt so gering ist, dass er nicht mehr als höchstens einen Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Grossen zu reinigen.

a. *Cementirung.* Diese geschieht auf die Art, dass ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Th. Ziegelmehl, 1 Th. stark gebranntem Vitriol und 1 Th. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde verbundenen Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, so wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation,

um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird nachher polirt. Diese Cementirung thut hier denselben Dienst, wie das Weisssieden des Silbers. Man kann diess bei der Probe leicht daraus erkennen, dass der Strich auf dem Probirstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schneidet man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Schere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblösste Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Schere folgt. Man muss also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probirstein streichen*).

b. *Schmelzung mit Schwefelantimon.* Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tiegel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf die nassgemachte innere Seite des Tiegels gestreut und darauf geschmolzen ist, und legt 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16karatig sein darf. Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Golde befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überstehende Schlacke muss nicht weggenommen werden, denn sie enthält noch Gold; man giesst daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei mehr antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei rückständige Schlacke kann noch mit 2 Theilen Schwefelantimon umgegossen werden. Die gesammelten Könige von Gold und Antimon werden noch einmal mit 2 Theilen Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei erhaltene König wird durch Schmelzung in offenen Gefässen zersetzt, wobei das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalg unterstützt, bis dass das Gold klar steht, oder es wird auch in einem geräumigen Tiegel mit 3mal so viel Salpeter geschmolzen, wovon das Antimon oxydirt wird und das Gold metallisch

*) Ein solches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel in der Münze zu Paris vor. Man fand einige in Umlauf gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, dass sie mit Platin verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts anderes als Gold sehen; als sie aber abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, dass sie aus Platin gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.

zurückbleibt. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16karatig, so muss man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) *Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel*, worauf man Kohlenpulver zusetzt, wodurch man bleihaltiges Gold erhält, welches cupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ausgewalztes Gold mit Mangansuperoxyd bei der Schmelzhitze des Goldes, worauf die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird ausserdem, seines hohen Preises und seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewendet. Man hat in den letzteren Zeiten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen syphilitische Krankheiten statt des Quecksilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen der schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch davon verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen Erfahrung weder bestätigt, noch widerlegt. Es ist bemerkenswerth, dass dabei der Gebrauch des Goldes weniger kostbar, als der des Quecksilbers ausfällt, was in der kleinen Dosis, die man von ersterem giebt, seinen Grund hat.

2. Osmium.

Das Osmium ist 1803 von Smithson Tennant entdeckt worden. Es kommt in den Platinerzen vor. Unter denselben findet man, in grösserer oder geringerer Anzahl eingemengt, besondere, von den Platinkörnern unterschiedene Metallkörner, von weisser Farbe, grosser Härte, zuweilen rundlich und uneben, nicht selten aber auch von blättrig krystallinischem Gefüge. Sie sind eine Legirung von Osmium mit Iridium. Ausgezeichnet durch ihre Grösse, ihr grossblättriges Gefüge und ihren Glanz finden sie sich in dem Uralischen Platinsande. Auch das Platinerz selbst enthält eine kleine Menge Osmium-Iridium wie eingeschmolzen, welches bei Auflösung des Erzes in sehr feinen, glänzenden Flittern ungelöst zurückbleibt.

Um aus diesen Körnern das Osmium darzustellen, müssen sie zuvörderst sehr fein gepulvert werden; diess ist sehr schwer,

denn mit einer grossen Härte verbinden sie die Zähigkeit eines Metalles. Zuerst zerkleinert man sie mit einem stählernen Hammer auf einer starken Stahlplatte, wobei sie zuweilen in letztere eingeschlagen werden; alsdann zerreibt man sie zum feinsten Pulver, was, im Vergleich zu der Schwierigkeit beim anfänglichen Zerkleinern, ziemlich leicht geht. Bei dieser Pulverisirung aber werden sie mit viel Eisen verunreinigt, welches man durch mehrstündige Digestion des Pulvers mit Chlorwasserstoffsäure wieder entfernen muss. Nach dem Trocknen vermischt man dasselbe innig mit höchstens dem gleichen Gewichte salpetersaurem Kali, schüttet das Gemenge in eine kleine Porzellanretorte, und fügt an den Hals derselben eine tubulirte, mit einer Gasleitungsröhre versehene Vorlage (S. Fig. 14, Taf. II. B. I.). Die Retorte wird nun erhitzt, anfänglich gelinde, darauf allmählig stärker bis zum Weissglühen und bis sich kein Gas mehr entwickelt. Das sich entwickelnde Gas wird in kaustisches Ammoniak geleitet. Bei dieser Operation zersetzen die Metalle das salpetersaure Kali, indem sie sich auf Kosten der Salpetersäure oxydiren und alsdann mit dem Kali verbinden. Das entwickelte Stickoxydgas führt einen Antheil eines flüchtigen Oxyds vom Osmium, die Osmiumsäure, mit sich, welches vom Ammoniak absorbirt wird und ihm eine gelbliche Farbe ertheilt. Ein anderer Theil dieses Oxyds setzt sich in Gestalt einer krystallinischen Masse in der Vorlage ab. Bei dieser Operation kann es geschehen, dass die Masse aus der Retorte in die Vorlage übersteigt. Dieser Uebelstand findet statt, wenn man entweder zu viel Salpeter angewendet hat, so dass er beim Schmelzen eine horizontale Oberfläche bildet und in Folge der Gasentwickelung bald in's Schäumen geräth und übersteigt, oder wenn in das Gemenge zufällig andere brennbare Körper gekommen sind, welche eine rasche Verbrennung, und dadurch ein gewaltsames Ueberkochen der Masse verursachen. Es ist aber leicht, diese beiden Ursachen eines Missglückens der Operation zu verhüten.

Nachdem alle Gasentwickelung aufgehört hat, nimmt man das Gefäss mit Ammoniak weg und lässt den Apparat erkalten. In die Vorlage schüttet man Ammoniak, um daraus das flüchtige Osmiumoxyd aufzulösen. Die Masse in der Retorte wird in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist dunkelbraun und enthält

eine Verbindung von Kali mit den beiden Metalloxyden. Sie darf nicht filtrirt werden, weil sie vom Papier grossentheils zersetzt wird. Man giesst sie in eine Retorte und fügt einen Ueberschuss von Salpetersäure oder von Chlorwasserstoffsäure hinzu; nachdem man eine Vorlage angelegt hat, destillirt man bei sehr gelinder Wärme den grössten Theil der Flüssigkeit über; man erhält eine farblose, sehr stark und unangenehm riechende Flüssigkeit, welche eine Auflösung von Osmiumsäure in Wasser ist. — Auf den Rückstand in der Retorte werden wir beim Iridium zurückkommen.

Um aus dem flüchtigen Osmiumoxyd oder der Osmiumsäure das Osmium darzustellen, kann man zweierlei Methoden befolgen: 1) Man sättigt die Osmiumsäure mit einem Ueberschuss von Ammoniak, und erwärmt diese Flüssigkeit in einem nicht genau schliessenden Gefässe mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 40 bis 60°. Ihre anfangs hellgelbe Farbe wird immer dunkler, und zuletzt schwarzbraun, undurchsichtig. Man giesst sie nun aus, dunstet das überschüssige Ammoniak ab, bringt das dunkelbraune Oxyd, welches sich niedergeschlagen hat, auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Osmium und Ammoniak zersetzen sich hierbei nämlich gegenseitig, es entwickelt sich Stickgas unter gelindem Aufbrausen, und es bildet sich eine Auflösung von Osmiumsesquioxydul in Ammoniak, aus welcher sich beim Abdampfen der grösste Theil des ersteren niederschlägt. Ein Theil bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure enthält, in welchem Falle die abfiltrirte Flüssigkeit braun oder gelb ist. Um daraus das Oxyd abzuscheiden, versetzt man sie mit kaustischem Kali oder Natron und verdampft sie von Neuem, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Das abgeschiedene Oxyd enthält Ammoniak; man löst es in der Wärme in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, versetzt die Auflösung mit ein wenig Salmiak, verdunstet zur Trockene und bringt den Salzrückstand in eine Retorte, worin man ihn langsam bis zum Glühen erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhält, als sich noch Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Ammoniak des Salmiaks zersetzt das Osmiumsesquichlorür, es entwickelt sich Stickgas und Chlorwasserstoffsäure, es sublimirt sich Salmiak, und das Osmium bleibt in Gestalt einer zusammenhängenden, porösen Masse von bläulich grauem Metallglanz zurück.

2. Man löst die Osmiumsäure in Wasser auf, vermischt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure und setzt Quecksilber hinzu, womit man die Flüssigkeit in einem wohl verschlossenen Gefässe bei + 40° digeriren lässt. Das Quecksilber reducirt das Osmium, es bildet sich Quecksilberchlorür und ein pulverförmiges Osmium-Amalgam, wovon sich eine geringe Menge in dem überschüssigen Quecksilber auflöst. Die Flüssigkeit nimmt allmählig eine schwach bräunliche Farbe an, welche von der Gegenwart eines Osmiumchlorürs herrührt, welches erst nach mehrtägig fortgesetzter Digestion mit Quecksilber vollständig zersetzt wird*). Man trennt das Quecksilber nebst dem gebildeten Niederschlag von der Flüssigkeit, und wäscht das Gemenge aus; nach dem Trocknen erhitzt man es in einer Retorte, bis alles Quecksilber und Quecksilberchlorür abdestillirt ist; das Osmium bleibt in Gestalt eines schwarzen, durchaus nicht metallisch aussehenden Pulvers zurück.

Das Osmium in einigermaassen dichtem Zustand und von stärkerem Metallglanze zu erhalten, ist ziemlich schwierig. Indessen lassen sich auf folgende Art kleinere Mengen dieses Metalles zu einer ganzen Masse vereinigen. Man erwärmt die flüchtige Osmiumsäure gelinde in einem Strom von Wasserstoffgas, so dass sie sich mit dem Gase verflüchtigt, und leitet das Gasgemenge weiter durch einen bis zum Rothglühen erhitzten Theil der Glasröhre. Es bildet sich Wasser, und das Osmium setzt sich nach und nach als eine zusammenhängende Masse in und an dem glühenden Theil der Röhre ab. Es besitzt eine weissliche Farbe, ähnlich der des Platins, jedoch von geringerem Glanze, und mit einem Stich in's Blaulich-graue. In dünnen Blättchen ist es ein wenig elastisch-biegsam. Es ist sehr leicht zu pulvern. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 10. Bei gewöhnlichen Feuersgraden ist es weder schmelzbar, noch flüchtig, so lange es vor'm Zutritt der Luft geschützt ist.

Das Osmium, so wie es durch Reduction mit Quecksilber erhalten wird, ist sehr brennbar. An einem Punkte angezündet, fährt es zu verglimmen fort und verschwindet vollständig unter Verbreitung des heftigen Geruchs der Osmium-

*) Die beste Art, aus dieser gefärbten Flüssigkeit das Osmium abzuscheiden, ist die, dass man sie mit Ammoniak vermischt, das Gemisch zur Trockene verdunstet, und das Ammoniaksalz, wie eben erwähnt wurde, in einer Retorte erhitzt.

säure. In dichterem Zustande, so wie es nach starkem Glühen erhalten wird, hört es zu verbrennen auf, sobald man es aus dem Feuer nimmt. Erhitzt man ein wenig Osmium auf dem Rande eines Platinblechs in dem äusseren Saume einer Weingeistflamme, so wird dieselbe oberhalb der Probe leuchtend, wie die von ölbildendem Gas. Diese Erscheinung beruht auf der Reduction der Osmiumsäure in der Flamme, in Folge deren sich zugleich Osmium und Kohle ausscheiden und in der Flamme glühen*). Diess bietet ein leichtes Entdeckungsmittel für die Gegenwart des Osmiums in den das Platin begleitenden Metallen dar.

Das nicht stark geglühte Osmium löst sich mit Hülfe von Wärme in Salpetersäure auf, unter Bildung von Osmiumsäure, welche mit dem Wasser der Säure überdestillirt. Auch Königswasser bildet Osmiumsäure. Nach dem Glühen ist das Osmium nicht mehr auf nassem Wege löslich, in welcher Hinsicht es sich wie Kiesel und Titan verhält. In Chlorgas erhitzt, vereinigt es sich damit und bildet eine feste flüchtige Verbindung, die bei geringerem Chlorgehalt grün, und bei grösserem roth ist. Diese Verbindungen werde ich bei den Osmiumsalzen beschreiben.

Das Gewicht von 1 Atom Osmium, Os, wird zu 1244,487, und das vom Doppelatom, Os, zu 2488,973 angenommen.

Oxydationsstufen des Osmiums. Das Osmium hat nicht weniger als 5 Oxydationsstufen; vier davon sind mit Bestimmtheit nachgewiesen; die fünfte, zwischen der dritten und letzten liegende, ist aller Wahrscheinlichkeit nach vorhanden. Von diesen Oxydationsstufen kann nur die höchste, nämlich das flüchtige Oxyd oder die Osmiumsäure, unmittelbar hervorgebracht werden. Die anderen entstehen durch Zersetzung der entsprechenden Chlorüre mittelst eines Alkali's.

1. *Osmiumoxydul.* Man erhält es, indem man kaustisches Kali in eine Auflösung von Kalium-Osmiumchlorür giesst. (Die Bereitung dieses Doppelsalzes siehe bei den Salzen.) Die Flüssigkeit trübt sich nicht sogleich, allein nach einigen Stunden hat sich daraus ein dunkelgrünes, fast schwarzes Pulver abgesetzt, welches *Osmiumoxydul-Hydrat* ist. Das überschüssig zugesetzte Kali behält einen Antheil dieses Hydrats in der Auflösung zurück, die dadurch schmuzig grünlich-gelb gefärbt wird. Das niedergeschlagene Os-

*) Chlor, Brom und Jod zeigen, aus ähnlichem Grunde, eine ähnliche Erscheinung.

miumoxydul-Hydrat enthält chemisch gebundenes Kali, welches durch Waschen mit Wasser nicht ausziehbar ist. Bis zum Glühen erhitzt, giebt dieses Hydrat Wasser, aber weder Sauerstoffgas, noch flüchtige Osmiumsäure; in Berührung mit der Luft erhitzt, oxydirt und verflüchtigt es sich. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detonirt es, unter Reduction des Osmiums. Vom Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe von Wärme reducirt; es erwärmt sich darin und bildet Wasser. Das Osmiumoxydul-Hydrat löst sich langsam, aber vollständig in Säuren auf und bildet dunkelgrüne Auflösungen. — Das Osmiumoxydul besteht aus 92,56 Th. Osmium und 7,44 Th. Sauerstoff, was 1 At. von jedem Element ausmacht, sein At., Ös, wiegt 1344,487.

2. *Osmiumsesquioxydul.* Es entsteht, wenn man Osmiumsäure mit Ammoniak übersättigt, und die goldgelbe Auflösung einer Temperatur von + 40 bis 60° aussetzt. Unter Entwicklung von Stickgas färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und setzt Sesquioxydul ab. Der grösste Theil desselben aber bleibt im Ammoniak aufgelöst und schlägt sich erst beim Abdampfen nieder. Das so erhaltene Oxyd ist schwarz, nach dem Trocknen braunschwarz. Es ist nicht das reine Sesquioxydul, sondern eine Verbindung desselben mit Ammoniak und Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit einer schwachen Detonation, unter Entwickelung von Stickgas und Wasser und Reduction des Metalles, von welchem ein grosser Theil mit dem Gase fortgerissen wird. Durch Kochen mit kaustischem Kali kann es sogar explodirend erhalten werden. In den Säuren ist es wenig löslich; die Auflösungen sind gelblich braun und werden bei einiger Sättigung mit Salz ganz schwarzbraun. Von Ameisensäure wird es nicht reducirt. Auch in den fixen kohlensauren Alkalien ist es löslich, ohne dass es sich vom Ammoniak trennen lässt. Dampft man die Auflösung ab und sättigt sie mit einer Säure, so kann das Oxyd durch kaustisches Kali niedergeschlagen werden, enthält aber nachher dennoch Ammoniak. Die Auflösung dieses Oxyds in einer Säure wird weder durch Zink, noch durch Eisen gefällt. — Es enthält 89,24 Proc. Osmium und 10,76 Proc. Sauerstoff; das Metall ist darin mit 1½mal so viel Sauerstoff als im vorhergehenden Oxyd verbunden. Es besteht aus 1 Doppelatom Osmium und 3 Atomen Sauerstoff, Ös, und sein Atom wiegt 2788,973.

3. *Osmiumoxyd.* Man bereitet sich Kalium-Osmiumchlorid, indem man ein Gemenge von pulverförmigem Osmium mit Chlorkalium in Chlorgas erhitzt. Das gebildete Doppelsalz wird in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt. Das Gemisch trübt sich nicht sogleich, sondern setzt erst nach und nach das Osmiumoxyd ab. Beim Erhitzen schlägt es sich sogleich nieder. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Alkali behält einen Theil des Oxyds aufgelöst, wodurch sich die Flüssigkeit sehr dunkelbraun färbt; beim Kochen schlägt sich fast alles Oxyd nieder. Der Niederschlag erscheint anfangs braun, nachdem er sich aber angesammelt hat, ist er schwarz. Er enthält chemisch gebundenes Alkali, welches sich, ohne dass sich zugleich das Oxyd auflöst, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausziehen lässt. Auf trockenem Wege erhält man dieses Oxyd, wenn man das gepulverte Doppelchlorür innig mit kohlensaurem Natron vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es sublimirt sich dabei ein wenig Osmiumsäure, auf Kosten der Luft im Apparat gebildet, der grössere Theil des abgeschiedenen Oxyds aber bleibt unverändert; die Salze zieht man mit Wasser, und den Alkaligehalt des Oxyds mit Chlorwasserstoffsäure aus. Das gut ausgewaschene Oxyd ist ein schwarzes Pulver, und kann, vor'm Zutritt der Luft geschützt, bis zum Rothglühen erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; aber beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich höher und verflüchtigt sich. Durch Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe von Wärme reducirt. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detonirt es. In Säuren ist es unlöslich; indessen ist es doch, im Augenblicke seiner Entstehung, eine mit Säuren verbindbare Sauerstoffbase. — Das Osmium ist in diesem Oxyd mit doppelt so viel Sauerstoff als in dem Oxydul verbunden; es besteht aus 1 Atom Metall und 2 At. Sauerstoff, Ös, sein Atom wiegt 1444,487, und es enthält 86,15 Procent Osmium und 13,85 Sauerstoff.

4. *Osmiumsäure* oder *flüchtiges Osmiumoxyd.* Es bildet sich bei der Verbrennung des Osmiums, oder bei seiner Oxydation durch Salpetersäure. Die beste Art, dasselbe rein und in fester Gestalt zu erhalten, besteht darin, dass man an eine Glasröhre zwei Kugeln nebeneinander ausbläst, in die eine derselben metallisches Osmium legt und über dasselbe langsam einen Strom von Sauerstoffgas leitet, während

man die Kugel vermittelst einer Weingeistlampe erhitzt. Das Osmium oxydirt sich zu flüchtigem Oxyd, welches sich in der zweiten Kugel, die man abgekühlt hat, in Krystallen absetzt. Das überschüssige Sauerstoffgas leitet man zur Absorption der mit fortgerissenen Osmiumsäure entweder durch eine kleine Röhre, worin ein wenig befeuchtetes Kalihydrat enthalten ist, oder in kaustisches Ammoniak. Auch erhält man die Osmiumsäure in fester Gestalt durch Schmelzen von Osmium oder von Osmium-Iridium mit Salpeter; in diesem Falle aber bleibt ein grosser Theil mit dem Kali des Salpeters verbunden. Das Osmium-Iridium giebt beim Glühen in Sauerstoffgas nur Spuren von Osmiumsäure.

In diesem Zustande ist die Osmiumsäure farblos und durchsichtig. Sie setzt sich in langen, regelmässigen Prismen an, deren Form noch nicht bestimmt ist. Sie besitzt einen äusserst heftigen, durchdringenden Geruch, der an den des Chlors oder Chlorschwefels erinnert; ihr Dampf greift in hohem Grade die Geruchs- und Athmungs-Organe an, und verursacht, selbst schon in sehr geringer Menge, ein brennendes Gefühl auf den Augen. Ihr Geschmack ist scharf, brennend, keineswegs sauer. Bei der Temperatur der Hand ist sie weich wie Wachs; bei höherer Temperatur, aber weit unter + 100°, schmilzt sie zu einem wasserklaren Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei wenig mehr verstärkter Wärme geräth sie in's Kochen und sublimirt sich in langen, durchsichtigen Nadeln. Von Wasser wird sie langsam, aber in bedeutender Menge aufgelöst. Man kann sie in Wasser schmelzen, ohne dass sie desshalb rascher aufgelöst wird. Die Auflösung hat den Geruch und Geschmack der Osmiumsäure, röthet aber nicht das Lackmuspapier. Auch in Aether und Alkohol ist sie löslich; diese Auflösungen sind farblos, und zersetzen sich nach einigen Stunden unter Absetzung von reducirtem Osmium. Verdünnt man die Alkohol-Auflösung mit Wasser, oder giesst Aether in die Auflösung in Wasser, so wird die Osmiumsäure nicht reducirt. Viele organische Substanzen, namentlich Fett und Extractivstoffe, reduciren die in diesen Flüssigkeiten aufgelöste Osmiumsäure ziemlich schnell. Dagegen wird sie ohne Hülfe von Wärme nicht von Wasserstoffgas reducirt, wie es mit den niedrigeren Oxydationsstufen der Fall ist. Ich habe

schon oben angegeben, wie man vermittelst Wasserstoffgas das Osmium aus der Osmiumsäure reduciren kann. Auf glühenden Kohlen wird sie mit Detonation reducirt. Quecksilber und alle Metalle, welche dasselbe an Verwandtschaft übertreffen, reduciren auf nassem Wege die Osmiumsäure. Mit einer anderen Säure vermischt, schlagen die Metalle reines Osmium daraus nieder; aber aus einer Auflösung von blosser Osmiumsäure fällen sie ein Gemenge von Osmium und osmiumsaurem Metalloxyd.

Die Osmiumsäure verbindet sich nicht mit den Säuren; sie bildet im Gegentheil mit den Basen eigenthümliche osmiumsaure Salze. Indessen ist ihre Verwandtschaft zu den Basen im Allgemeinen nur sehr schwach; sie treibt nicht auf nassem Wege die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus, und durch Hitze wird sie aus ihren Verbindungen mit den meisten Basen ausgetrieben. Nur die feuerbeständigen Alkalien halten in der Glühhitze eine beträchtliche Menge Osmiumsäure zurück; aber schon durch Wasser wird ein Theil davon in Freiheit gesetzt, und lässt sich mit dem Wasser abdestilliren. Im aufgelösten Zustande sind die osmiumsauren Salze gelb, im festen Zustande orangegelb. Lässt man Osmiumsäuregas von Kalihydrat absorbiren, so erhält man eine dunkelrothe Salzmasse, die sich mit goldgelber Farbe in Wasser auflöst. Wenn man feste Osmiumsäure in kaustischem Ammoniak auflöst, so scheint sie zu schmelzen, und man sieht gelbe Tropfen davon abfliessen, die zu einer orangegelben Salzmasse erstarren. An der Luft verbreitet dieses Salz einen starken Geruch nach Osmiumsäure, und in Wasser löst es sich mit goldgelber Farbe auf; seiner Zersetzung bei + 40° bis 60° habe ich schon oben erwähnt. Fügt man kaustisches Kali zu einer Auflösung von Osmiumsäure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und verliert ihren Geruch; bei Zumischung einer Säure verschwindet die Farbe und der Geruch kommt wieder.

Die Osmiumsäure enthält 75,672 Procent Osmium und 24,328 Procent Sauerstoff, oder das Metall ist darin mit 4mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Sie besteht aus 1 Atom Osmium und 4 At. Sauerstoff, $\dot{\text{O}}\text{s}$, ihr Atom wiegt 1644,487.

In den nun beschriebenen Oxydationsstufen des Osmiums verhalten sich die Sauerstoffmultipla wie 1, $1\frac{1}{2}$, 2 und 4. Das noch fehlende Multiplum 3 existirt wahrscheinlich ebenfalls. In der That besitzt das Osmium ein dieser Oxydations-

stufe entsprechendes Chlorür, welches aber bis jetzt nur in Gestalt eines Doppelsalzes mit Chlorammonium dargestellt ist, aus welchem sich das Oxyd nicht abscheiden lässt, weil das bei Zusatz von Alkali frei werdende Ammoniak das Oxyd sogleich zu Osmiumsesquioxydul reducirt.

Blaues Osmiumoxyd. Das Osmium hat ein blaues Oxyd, welches nicht eine eigenthümliche Oxydationsstufe ausmacht, sondern, wie die blauen Oxyde von Wolfram und Molybdän, aus der Vereinigung zweier Oxydationsstufen zu entstehen scheint. Schon Tennant, welcher nur die Osmiumsäure kannte, hatte gefunden, dass ihre Auflösung beim Vermischen mit Gallusinfusion nach einiger Zeit eine tief blaue Farbe annehme. In grösserer Menge und sicherer erhält man das blaue Oxyd, wenn man eine wässrige Auflösung von Osmiumsäure mit schwefliger Säure versetzt. Nach einigen Augenblicken wird sie gelb, und darauf bekommt sie eine braune und endlich eine tief blaue Farbe, von derselben Reinheit wie eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure. Die Osmiumsäure ist alsdann vollständig zersetzt, und man kann die Auflösung verdunsten, ohne Verlust zu erleiden. Dabei entweicht zuerst die überschüssige schweflige Säure, und darauf trocknet die blaue Verbindung zu einer gesprungenen, aber noch weichen, nicht krystallinischen Masse ein. Nach dem vollständigen Austrocknen entzieht Wasser dem Rückstande viel Schwefelsäure, die durch etwas Oxyd blau gefärbt ist; der grösste Theil desselben aber bleibt, ohne sich aufzulösen, zurück, und kann ausgewaschen werden. Es zeigt jedoch das Eigenthümliche, dass, wenn man es, nachdem es ausgewaschen ist, noch feucht einige Zeit der Luft aussetzt, Wasser von Neuem ein wenig von der blauen Verbindung auszieht. Die Masse bildet im feuchten Zustande elastische Schuppen, die beim Austrocknen stark zusammenschrumpfen und die glänzende Kupferfarbe des sublimirten Indigo's annehmen. Vor dem Eintrocknen kann die blaue Verbindung mit kohlensauren oder mit kaustischen Alkalien vermischt werden, ohne dass sie gefällt wird; aber nach der Einwirkung der Alkalien wird sie grossentheils von Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der in der Säure aufgelöst bleibende Antheil hat die braune Farbe des Osmiumsesquichlorürs. Unterwirft man die blaue Verbindung, nach dem Auswaschen und Trocknen, der Destillation,

so giebt sie zuerst Wasser, alsdann ein wenig Osmiumsäure, und zuletzt ein reichliches blaues Sublimat; in der Retorte bleibt metallisch glänzendes Osmium mit der Form der eingelegten Stücke zurück. Das blaue Sublimat enthält viel Schwefelsäure. Ein ähnliches Sublimat bildet sich stets, wenn man schwefelhaltiges Osmium in Sauerstoffgas erhitzt. Erhitzt man das mit schwefliger Säure bereitete, trockne blaue Oxyd in Wasserstoffgas, so giebt es Wasser, wasserhaltige Schwefelsäure, Schwefelwasserstoffgas und schwefelhaltiges Osmium. Aus der sauren blauen Auflösung kann das Osmium durch Zink oder Eisen gefällt werden; der Niederschlag enthält aber Schwefel, und ein Theil des Osmiums bleibt hartnäckig in der Auflösung zurück.

Schwefelosmium. Der Schwefel hat zum Osmium eine grosse Verwandtschaft. Destillirt man ein Gemenge von Osmium und Schwefel, so verflüchtigt sich letzterer und erst zuletzt entzündet sich das Osmium in dem Schwefelgase und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Schwefelosmium. Erhitzt man dieses in einem Strome von Wasserstoffgas, so bekommt letzteres den Geruch von Schwefelwasserstoffgas; allein es ist sehr schwierig und erfordert mehrere Stunden, um auf diese Weise dem Osmium allen Schwefel zu entziehen. Das Osmium scheint eben so viele Schwefelungsstufen zu haben, als es Oxydationsstufen hat. Alle seine, den vier ersten Oxydationsstufen entsprechenden Chlorverbindungen werden durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und bilden Schwefelverbindungen, die unter einander sehr ähnlich sind. Sie haben eine dunkelgelblich-braune Farbe und sind in Wasser etwas löslich, welches sie dunkelgelb färben. Das Osmium kann folglich nicht vollständig durch Schwefelwasserstoffgas aus seinen Chlorüren gefällt werden. Bisweilen hat die Flüssigkeit, worin sich nach einer solchen Fällung das Schwefelosmium abgesetzt hat, eine schöne rothe Farbe. Diese ist dem Osmiumsesquichlorid eigenthümlich, welches Salz durch das Schwefelwasserstoffgas nur sehr schwierig zersetzt wird; indem man aber die Flüssigkeit mit Gas sättigt, und in einer wohl verschlossenen Flasche 24 Stunden lang einer Temperatur von + 50 bis 70° aussetzt, so wird auch das Sesquichlorid zersetzt und es scheidet sich Osmiumtrisulfuret ab. Das Sulfuret, Sesquisulfuret, Bisulfuret und Trisulfuret des Osmiums scheinen alle Schwefelbasen zu sein. Von

ver-

verdünnter Salpetersäure werden sie aufgelöst und in die entsprechenden schwefelsauren Salze verwandelt; concentrirte Salpetersäure verwandelt sie, besonders mit Hülfe der Wärme, in Osmiumsäure und in zweifach schwefelsaures Osmiumoxyd.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Osmiumsäure, so nimmt die Flüssigkeit bald eine schwarzbraune Farbe an und klärt sich nicht eher, als bis man eine Säure hinzugiesst. Alsdann schlägt sich das Osmiumsulfid vollständig nieder und die Flüssigkeit wird ganz farblos. Im trockenen Zustande ist das Osmiumsulfid schwarz. In einem Destillationsgefässe einer starken Hitze ausgesetzt, giebt es zuerst Schwefel ab; alsdann entsteht bei einer gewissen Temperatur, unter gelindem Verknistern, eine lebhafte Feuererscheinung, und das Sulfid verwandelt sich in eine graue, metallisch glänzende Masse. Wenn diese Erscheinung im leeren Raume stattfindet, so verändert sich der Stand des Barometers nicht, zum Beweise, dass sich dabei kein Gas entwickelt. Das auf diese Art erhaltene, metallglänzende Schwefelosmium hat nicht ganz die Hälfte des Schwefels, den es als Sulfid enthielt, verloren; es enthält noch 28,78 Proc., und scheint eine Verbindung von Osmiumsulfid mit Osmiumsulfuret in einer solchen Proportion zu sein, dass darin die beiden Schwefelungsstufen gleich viel Osmium enthalten. — Das Osmiumsulfid löst sich in kalter verdünnter Salpetersäure auf, unter Bildung von zweifach schwefelsaurem Osmiumoxyd; destillirt man die Salpetersäure davon ab, so bildet sich zugleich ein wenig Osmiumsäure und das schwefelsaure Salz bleibt in der Retorte zurück. Das Osmiumsulfid wird weder von den kohlensauren oder kaustischen Alkalien, noch von den alkalischen Sulfhydraten aufgelöst. Es ist noch nicht untersucht, ob es sich auf trocknem Wege mit den Schwefelbasen zu Sulfosmiaten verbinden lässt. Es enthält 60,727 Proc. Osmium und 39,278 Proc. Schwefel; es besteht aus 1 At. Metall und 4 At. Schwefel, $\ddot{\dddot{O}}s$, und sein Atom wiegt 2049,147. Die Schwefelverbindung, in die es durch Glühen in verschlossenen Gefässen verwandelt wird, ist entweder $\dot{O}s + \ddot{\dddot{O}}s$, oder, was eben so wahrscheinlich wäre, eine eigene Verbindung von 2 At. Metall und 5 At. Schwefel, $\ddot{\dddot{O}}s$.

Phosphorosmium. Erhitzt man Osmium bis zum anfangenden Rothglühen in Phosphorgas, so vereinigen sich beide Körper unter Feuererscheinung. Die stark geglühte Verbin-

dung ist weiss und metallisch glänzend; war sie nicht bis zum Rothglühen erhitzt, so ist sie schwarz, nimmt aber beim Reiben grauen Metallglanz an. An der Luft entzündet sie sich bisweilen von selbst und verbrennt ohne Flamme und ohne Geruch nach Osmiumsäure zu phosphorsaurem Osmiumoxydul. Kalte Salpetersäure löst einen Theil dieses Salzes mit grüner Farbe auf; in der Wärme bildet sich Osmiumsäure.

Osmium-Legirungen. Sie sind wenig bekannt; man weiss, dass sich das Osmium durch Schmelzen mit anderen Metallen vereinigen lässt, und dass diese bei einer geringen Proportion von Osmium ihre Geschmeidigkeit nicht einbüssen. Diese Legirungen werden sowohl von Königswasser, als von Salpetersäure aufgelöst; das Osmium wird dabei zu Osmiumsäure und destillirt über. Unter den bisher beschriebenen Metallen ist das Gold das einzige, dessen Legirung mit Osmium bekannt ist; sie ist sehr dehnbar.

Iridium und *Osmium.* Die leichteste und vortheilhafteste Methode, aus dem schwarzen, pulverförmigen Rückstand, der bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser ungelöst zurückbleibt, Iridium und Osmium auszuziehen, ist von Wöhler angegeben worden. Man vermischt diesen Rückstand mit seinem gleichen Gewicht verknistertem und feingeriebenen Kochsalz, füllt dieses Gemenge in eine weite und lange Glasröhre, bringt sie zum schwachen Glühen und leitet Chlorgas hindurch, so lange es noch von der Masse absorbirt wird. Ohne dass das Titaneisen angegriffen wird, bildet sich hierbei Iridium- und Osmium-Natriumchlorür und, auf Kosten der Feuchtigkeit des Chlorgases, viel Osmiumsäure, die sich verflüchtigt und in einem an die Röhre befestigten Ballon oder in Ammoniak aufgefangen wird. Der Inhalt der Röhre wird hierauf mit Wasser behandelt, wobei sich die gebildeten Doppelsalze mit tief braunrother Farbe auflösen, und das Titaneisen etc. zurückbleibt. Die Auflösung enthält viel Osmiumsäure, die von zersetztem Chlorosmium herrührt; diese scheidet man zuerst durch theilweise Destillation der decantirten Flüssigkeit ab, indem man das Destillat in Ammoniak auffängt. Die zurückbleibende Auflösung wird nach dem Filtriren mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzt, damit eingetrocknet und die Masse schwach geglüht. Sie besteht nun aus Iridiumsesquioxydul und Chlornatrium, welches letztere man mit

Wasser auszieht. Das Iridiumoxyd enthält noch, ausser Osmium und Natron, besonders Eisen. Man reducirt es in Wasserstoffgas zu Metall, und zieht alsdann das Eisen und Natron mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus. Bei dieser Behandlung des Platinrückstandes verliert er im Durchschnitt 25 bis 30 Procent an Gewicht. Er ist aber dann noch nicht erschöpft, sondern verliert, bei einer nochmaligen Behandlung mit dem halben Gewicht Kochsalz und mit Chlor, nochmals 5 bis 7 Procent, bestehend aus Iridium, Osmium und Eisen. Nach dieser Behandlung kann man mit Königswasser noch einige Procent Platin ausziehen. Auch enthält dieser Rückstand gewöhnlich etwas Silber, in Gestalt von Chlorsilber, welches man vorher mit Ammoniak ausziehen kann.

3. Iridium.

Dieses Metall ist, zu gleicher Zeit mit dem Osmium, von Tennant entdeckt worden. Es kommt nicht allein mit jenem verbunden vor, sondern es macht auch einen Bestandtheil der eigentlichen Platinkörner aus. Das Platinerz von Nischne-Tagilsk im Ural ist von allen das an Iridium reichste, indem es 3 bis 5 Procent seines Gewichts enthält.

Man erhält es aus dem Osmium-Iridium, nachdem man, wie oben angegeben, die Osmiumsäure durch Destillation abgeschieden hat; allein das Verfahren ist nach den Umständen verschieden.

1. Das in kleinen rundlichen Körnern von 15,78 spec. Gewicht, nach der Auflösung mehrerer Platinerze zurückbleibende Osmium-Iridium ist mit Titaneisen und Chromeisen gemengt, die nicht vollständig entfernt werden konnten. In diesem Falle ist es am besten, die mit Salpeter geglühte Masse mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu destilliren und so die Osmiumsäure auszutreiben. Die hierbei erhaltene concentrirte Auflösung wird mit hinreichend viel Wasser verdünnt, um filtrirt werden zu können; nachdem sie abgelaufen, wird der Rückstand auf dem Filtrum so lange mit 60procentigem Alkohol gewaschen, als die durchlaufende Flüssigkeit grün ist; sie enthält hauptsächlich Eisen, Chrom und Titan, so wie eine kleine Menge Iridium aufgelöst. Letzteres kann man abscheiden, indem man den Alkohol abdampft und die alsdann mit Wasser verdünnte Flüssigkeit

längere Zeit kochen lässt, wodurch sich die Titansäure niederschlägt, worauf man die Flüssigkeit mit reinem Zink digerirt, welches das Iridium ausfällt.

Die mit Alkohol ausgewaschene Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, welches Kalium-Iridiumchlorid auflöst. Die filtrirte Auflösung verdunstet man zur Trockene, vermischt das Salz innig mit seinem doppelten Gewichte kohlensaurem Kali, und erhitzt das Gemenge in einem Silbertiegel bis zum anfangenden Schmelzen*). Hierbei erhält man Chlorkalium und Iridiumsesquioxydul, die man durch Wasser trennt. Wenn, wie es gewöhnlich geschieht, bei dem Auswaschen das Oxyd durch das Filtrum zu gehen anfängt, so setzt man dem Waschwasser ein wenig Salmiak zu. Das so erhaltene Iridiumoxyd ist selten rein; es enthält Platin, Rhodiumoxyd, vielleicht auch Palladiumoxyd, und fast immer Osmiumoxyd. Durch Behandlung mit Königswasser zieht man das Platin aus; alsdann vermischt man das Oxyd mit seinem 4fachen Gewichte geschmolzenem zweifach schwefelsauren Kali und erhält die Masse eine Stunde lang in einem wohl bedeckten Tiegel im Fluss. Rhodium und Palladium werden von dem sauren Salze aufgelöst und ertheilen ihm eine dunkelbraune, nach dem Erkalten gelbe Farbe. Diese Operation muss man mit neuen Antheilen des Salzes wiederholen, bis dieses nicht mehr gefärbt wird. Zuletzt wäscht man das Iridiumoxyd mit kochendem Wasser aus, und reducirt es entweder für sich durch starke Hitze, oder durch Wasserstoffgas bei gelinderer Hitze.

2. Arbeitet man mit dem reinen Osmium-Iridium, dessen spec. Gewicht 18,644 ist, und welches gewöhnlich grosse, sehr glänzende Krystallblättchen bildet, so hat man die Gegenwart der eben erwähnten fremden Metalle nicht mehr zu besorgen. Nachdem man es mit Salpeter geglüht hat, versetzt man die Masse mit überschüssiger Salpetersäure und destillirt die Osmiumsäure im Wasserbade ab. Die Salpetersäure löst nur sehr wenig Iridium auf, sättigt dagegen das

*) Eines Platintiegels darf man sich hierbei nicht bedienen, weil es geschehen kann, dass vor der Zersetzung des Salzes durch das Alkali das Platin einen Theil davon in Iridium-Platinchlorür verwandelt; dieser Wirkung könnte man dadurch vorbeugen, dass man die innere Fläche des Tiegels mit Alkali bedeckte.

Kali. Man löst das salpetersaure Kali in Wasser auf, welches durch einen kleinen Gehalt von mit aufgelöstem salpetersauren Iridiumoxyd eine schöne, aber wenig intensive Purpurfarbe annimmt. Indem man die überschüssige Säure durch Verdampfen vertreibt, färbt sich die Flüssigkeit stark und wird zuletzt dunkelgrün; durch gelindes Erwärmen kann man daraus das Iridiumoxyd niederschlagen.

Das mit Salpetersäure ausgezogene und gut ausgewaschene Iridiumoxyd wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es entwickelt sich Chlor und die Flüssigkeit nimmt anfänglich eine grünliche Farbe an. Bei der Siedhitze wird sie allmählig braun, unter steter Entwickelung von Chlor, welches von der vom Iridiumoxyd zurückgehaltenen Salpetersäure herrührt. Man filtrirt die Auflösung ab, wäscht den Rückstand gut aus, und giesst in die Flüssigkeit Salmiak-Auflösung. Nach einiger Zeit setzt sich schwarzes Ammonium-Iridiumchlorid ab, und in der nun dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit ist alsdann Ammonium-Iridiumchlorür enthalten, welches man durch Abdampfen zur Trockne erhält. Aus diesen beiden Doppelsalzen erhält man durch Erhitzen metallisches Iridium; in höherer Temperatur werden sie nämlich in Salmiak, Chlorwasserstoffsäure, Stickgas und zurückbleibendes Iridium zersetzt.

Der Rückstand, welcher nicht von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden ist, enthält sowohl nicht zersetztes Osmium-Iridium, als Iridiumoxyd im unauflöslichen Zustand, und ausserdem ziemlich oft Kieselsäure von der Retorte, welche letztere Verunreinigung sich jedoch durch Kochen mit kohlensaurem Kali grossentheils wegnehmen lässt. Alsdann muss man ihn von Neuem mit Salpeter schmelzen und die ganze Operation nochmals wiederholen. Gewöhnlich ist es nöthig, ihn sorgfältiger zu pulvern.

Das nach diesen Methoden erhaltene Iridium ist selten frei von Osmium, welches es mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Das beste Mittel, die Gegenwart dieses Metalles zu entdecken, besteht darin, dass man ein wenig metallisches Iridium auf den Rand eines Platinblechs legt und in dem äussersten Saume einer Weingeistflamme erhitzt; bei einem Osmiumgehalt wird die Flamme leuchtend, wie schon beim Osmium erwähnt ist. Führt man alsdann das Platinblech bis

in die Mitte der Flamme, so wird das Metall daselbst reducirt, und macht nachher von Neuem die Flamme leuchtend, wenn es am Rande derselben erhitzt wird, welche Erscheinung sehr viele Male wiederholt werden kann. Um ein vollkommen osmiumfreies Iridium zu bekommen, muss man es in einem Strom von Chlorgas erhitzen. Es verbindet sich alsdann mit Chlor und bleibt als Iridiumchlorür zurück, während das Osmiumchlorür von dem überschüssigen Chlorgas weggeführt wird. Das Iridiumchlorür kann man nachher entweder bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas, oder, wie das Oxyd, bei sehr starker Hitze für sich reduciren.

Durch diese Methoden erhält man das Iridium in Gestalt eines grauen Metallpulvers, völlig ähnlich dem beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibenden Platin. Es ist einer der feuerbeständigsten Körper, die es giebt. Bei der Temperatur, bei welcher Platin flüssig ist, giebt es nicht das geringste Zeichen von Schmelzung; es zieht sich nur ein wenig zusammen und wird silberweiss und glänzender. Auf feuerbeständigem Thon in der Flamme des Knallgasgebläses erhitzt, senkt es sich in den schmelzenden Thon ein, ohne weder durch das Schmelzen des letzteren, noch durch die hohe Temperatur verändert zu werden. Children, welcher das Iridium der Entladung seiner colossalen elektrischen Batterie aussetzte, bekam es zu einer weissen, sehr glänzenden, noch etwas porösen Kugel geschmolzen, deren spec. Gewicht 18,68 war. Das spec. Gewicht des durch starkes Glühen aus dem Oxyd reducirten pulverförmigen Iridiums habe ich 15,683 gefunden. Wiewohl das Iridium weder geschmolzen, noch geschweisst werden kann, so ist es doch ziemlich leicht, dasselbe in zusammenhängenden Stücken zu bekommen; in dieser Absicht nimmt man das Iridiumsesquioxydul, so wie man es durch Glühen der Doppelchlorüre mit kohlensaurem Kali erhält, wäscht es zuerst mit Wasser, darauf mit Chlorwasserstoffsäure, und presst es, so lange es noch feucht ist, zwischen Löschpapier stark zusammen. Den so erhaltenen Kuchen lässt man trocknen, und reducirt ihn durch starkes Glühen. Es behält dabei seine Form und erlangt so vielen Zusammenhang, dass es sich poliren lässt. Es platt zu drücken, ist aber ganz unmöglich, und unter dem Hammer zerfällt es zu Pulver. Iridium, welches Platin enthält, kann

geschweisst werden, und besitzt einige Dehnbarkeit. Das stark geglühte Iridium, welches weiss und glänzend ist, verändert sich nicht im Feuer, und löst sich nicht in Säuren auf. Das bei gelinder Hitze in Wasserstoffgas reducirte Metall oxydirt sich langsam bei Glühhitze, und dem Königswasser, womit man es digerirt, ertheilt es eine bräunliche Farbe. Wenn es mit Platin oder einem anderen Metall verbunden ist, so löst es sich gleichzeitig mit dem anderen Metall in grosser Menge im Königswasser auf.

Das Iridium kann auch auf mehrerlei Weise auf nassem Wege reducirt werden. 1. Wird Schwefeliridium in Salpetersäure aufgelöst, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, das zurückbleibende schwefelsaure Salz in concentrirtem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung mehrere Tage lang gelinde digerirt, so schlägt sich das Iridium in seiner feinsten mechanischen Vertheilung als ein schwarzes Pulver nieder. 2. Wird Iridiumsesquichlorür mit ameisensaurem Natron vermischt, und so lange einer gelinden Digestionswärme ausgesetzt, als sich noch Kohlensäuregas entwickelt, so fällt dabei das Iridium in leichten, schwarzen Flocken nieder. Zu diesem Versuche kann man auch die Chlorid-Doppelsalze anwenden, mit denen es aber viel langsamer geht. 3. Durch Digestion von Iridiumsesquioxydul mit Ameisensäure, so lange als sich Kohlensäuregas entwickelt. In diesem Zustande bildet das Iridium ein durchaus nicht metallisch, sondern wie Lampenruss aussehendes Pulver, welches wie dieser abschwärzt, wie Kohle in seine Poren Gase condensirt, Wasserstoffgas entzündet und diese Eigenschaft besser als das aus dem Ammonium-Doppelchlorid reducirte behält, und endlich, welches sich mit gleicher Leichtigkeit wie fein zertheiltes Platin in Königswasser auflöst.

Es giebt hauptsächlich zwei Methoden, das Iridium wieder löslich zu machen. Die erstere besteht darin, dass man es mit Kalihydrat oder Salpeter, oder mit einem Gemenge von beiden glüht; man erhält hierdurch eine Verbindung von Kali mit Iridiumsesquioxydul, welches letztere in diesem Zustande auf nassem Wege in Säuren löslich ist. Die zweite Methode besteht darin, dass man das Metall in fein gepulvertem Zustande innig mit seinem gleichen Gewicht Chlorkalium oder Chlornatrium vermischt und das Gemenge in

einem Strom von Chlorgas gelinde glüht. Indem sich das Chlor mit dem Metall verbindet, bildet sich ein Doppelchlorür von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium, welches in Wasser löslich ist.

Das Atom des Iridiums wiegt 1233,499 und wird mit Ir bezeichnet. — Seinen Namen leitete Tennant von der Eigenschaft dieses Metalles ab, Auflösungen zu geben, die alle Farben des Regenbogens (Iris) besitzen. In der That giebt es rosenrothe, dunkelrothe, gelbe, grüne, blaue und purpurfarbene, so dass es also seinen Namen wohl verdient.

Das Iridium hat 4 Oxyde, die man durch Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen mit einem Alkali erhält; sie sind proportional den vier ersten Oxyden des Osmiums.

1. *Iridiumoxydul.* Es wird dadurch dargestellt, dass man das Iridiumchlorür, welches man durch Erhitzen des Metalls in Chlorgas erhält, mit einer etwas concentrirten Auflösung von Kalihydrat digerirt. Das Oxyd scheidet sich als ein schwarzes, schweres Pulver ab, und das Alkali färbt sich durch eine gewisse Menge Iridiumoxydul, die sich darin auflöst, purpurroth oder zuweilen rein blau. Das ausgewaschene Oxyd enthält Kali, welches man ihm mittelst einer Säure entziehen kann, da in diesem Zustande das Oxyd in Säuren unlöslich ist. Dieser Umstand scheint anzuzeigen, dass dieses Oxyd zwei isomerische Zustände hat; denn es kann auch so erhalten werden, dass es sich mit Leichtigkeit in Säuren auflöst. Schlägt man eine Auflösung von Kalium- oder Natrium-Iridiumchlorür mit kohlensaurem Kali oder Natron nieder, so erhält man einen grünlich-grauen, voluminösen Niederschlag, welcher *Iridiumoxydulhydrat* ist; man muss hierbei nur so wenig als möglich Alkali im Ueberschusse zusetzen, weil sich das Hydrat darin auflöst und damit eine grünlichgelbe Auflösung bildet. Auch in den Säuren ist es löslich; diese Auflösungen haben eine schmuzig grünlichgraue Farbe und enthalten eine eigenthümliche Klasse von Sauerstoffsalzen. Beim Erhitzen verliert das Hydrat sein Wasser; aber den Sauerstoff verliert es selbst in der Rothglühhitze nicht. Nach dem Glühen ist das Iridiumoxydul in Säuren unlöslich. Es besteht aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff, Ir, sein Atom wiegt 1333,499, und es enthält 92,5 Procent Iridium und 7,5 Procent Sauerstoff.

2. *Iridiumsesquioxydul.* Dieses Oxyd ist es, welches sich vorzugsweise bildet. Es bildet sich, wenn das Iridium durch Glühen oxydirt wird, entweder an der Luft, oder mit Kalihydrat oder Salpeter. Die beste Art, es zu erhalten, besteht darin, dass man das Kalium-Iridiumchlorid mit seinem doppelten Gewichte kohlensaurem Kali vermischt und das Gemenge in einem Silber- oder Porzellantiegel einer schwachen Rothglühhitze aussetzt. Es bildet sich Chlorkalium, die Kohlensäure geht, nebst $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffs des Kali's, als Gas weg, während die anderen $\frac{3}{4}$ Sauerstoff mit dem Iridium verbunden bleiben. Indem man die Salzmasse in Wasser auflöst, bleibt das Iridiumsesquioxydul in Gestalt eines sehr feinen, blaulich schwarzen Pulvers zurück, welches, wie schon erwähnt wurde, beim Auswaschen sehr leicht durch das Filtrum geht. In diesem Zustande enthält es ein wenig Kali, welches von blossem Wasser nicht ausgezogen wird, von dem man es aber durch irgend eine Säure befreien kann. Nach völligem Auswaschen und Trocknen ist es schwarz. Es verträgt Rothglühhitze, ohne Sauerstoff zu verlieren; aber bei einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Silbers übersteigt, verliert es allen Sauerstoff und wird in metallisches Iridium verwandelt. Vom Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe äusserer Wärme reducirt; diess scheint darin begründet zu sein, dass dieses Sesquioxydul, wie das Metall selbst, die Eigenschaft hat, die Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgas zu veranlassen, wobei es sich hinreichend stark erhitzt, um vom Wasserstoffgas reducirt zu werden. Brennbare Körper reduciren dasselbe mit heftiger Detonation. In Säuren ist es gänzlich unlöslich, und selbst vom glühend schmelzenden zweifach schwefelsauren Kali wird es nicht angegriffen. Das nicht stark geglühte metallische Iridium oxydirt sich auf Kosten der Schwefelsäure jenes sauren Salzes, ohne sich aufzulösen.

Wenn man durch Natron oder Kali das Iridiumsesquichlorür oder eines seiner mit Kalium oder Natrium gebildeten Doppelsalze zersetzt, so erhält man das *Hydrat* vom Iridiumsesquioxydul. Es bildet einen braunen, voluminösen Niederschlag, und enthält chemisch gebundenes Alkali, welches sich nicht auswaschen lässt. Hat man zur Fällung Ammoniak angewendet, so verbindet es sich auch mit diesem

Alkali, und bekommt alsdann die Eigenschaft, beim Erhitzen zu explodiren; diese Explosion geht aber fast immer ohne Geräusch vor sich, und besteht nur darin, dass die Masse mit Heftigkeit nach allen Seiten hin oder aus der Retorte geschleudert wird; was sich davon noch aufsammeln lässt, ist reducirtes Iridium. Das alkalihaltige Iridiumsesquioxydul-Hydrat löst sich in den Säuren auf und bildet damit Sauerstoffsalze, deren Auflösung bisweilen so dunkelbraun ist, dass sie wie ein Gemenge von Wasser mit venösem Blut aussieht.

Das Iridiumsesquioxydul verbindet sich mit den Salzbasen; die gesättigte Verbindung kann nur auf trockenem Wege hervorgebracht werden. Erhitzt man ein Gemenge von Iridium und kohlensaurem Kali bis zum Weissglühen beim Zutritt der Luft, so oxydirt sich das Metall unter Austreibung der Kohlensäure, und man erhält ein gelbes oder bräunlich-gelbes Salz. Das schon gebildete Oxyd kann mit kohlensaurem Kali gelinde geglüht werden, ohne dass eine Vereinigung stattfindet. Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, besteht darin, dass man das Metall bei Weissglühhitze mit Salpeter schmilzt. Die Verbindung löst sich in einer kleinen Menge Wasser auf, welches höchstens lauwarm sein darf; verdünnt man die gelbbraune Auflösung und lässt sie stehen, oder erhitzt sie bis zum Kochen, so lässt sie viel Oxyd fallen. Diese alkalische Auflösung darf nicht filtrirt werden, denn augenblicklich nimmt das Papier eine grünliche Farbe davon an und verwandelt das aufgelöste Sesquioxydul in Oxydul, welches die Poren des Filtrums bald vollständig verstopft.

Das Iridiumsesquioxydul enthält 89,16 Procent Iridium und 10,84 Proc. Sauerstoff, oder das Metall ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Es besteht aus 2 Atomen Iridium und 3 At. Sauerstoff, $\dot{I}r$, und sein Atom wiegt 2766,998.

3. *Iridiumoxyd.* Dieses Oxyd ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Es scheint in den kohlensauren und den kaustischen Alkalien auflöslich zu sein. Kocht man eine Auflösung von Kalium-Iridiumchlorid mit kohlensaurem Kali, so schlägt sich unter Aufbrausen ein schwarzes Oxyd nieder, welches aber nur Sesquioxydul ist. Wiewohl für sich noch nicht darstellbar, bildet das Iridiumoxyd doch eigenthümliche

Sauerstoffsalze von dunkelgelber Farbe, die sich mit derselben oder mit bräunlich-gelber Farbe in Wasser lösen, aber von Alkalien nicht gefällt werden. Das Iridiumoxyd enthält 86,05 Proc. Iridium und 13,95 Proc. Sauerstoff, oder das Metall ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff als in dem Oxydul verbunden. Es besteht aus 1 Atom Metall und 2 At. Sauerstoff, Ir, und sein Atom wiegt 1433,499.

4. *Iridiumsesquioxyd.* Man glüht das reinste Osmium-Iridium mit Salpeter, behandelt die Masse, statt mit Salpetersäure, wie oben vorgeschrieben wurde, mit einem Gemische von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, und löst die, nach Austreibung der Osmiumsäure und der überschüssigen Salpetersäure, erhaltene Salzmasse in Wasser auf, um sie von dem unlöslichen Rückstand zu trennen. Diese Auflösung verdunstet man zur Trockne und behandelt die Salzmasse mit wenigem Wasser, welches zuerst, ohne sich zu färben, nur Chlorkalium aufnimmt. Der zweite Antheil aufgegossenen Wassers färbt sich rosenroth, und indem man auf diese Weise kleine Mengen Wasser nach einander anwendet, so erhält man anfangs rosenrothe und zuletzt gelblich rothe Auflösungen. Bei dieser Operation haben sich nämlich zwei Kalium-Iridium-Doppelsalze gebildet, die in einer gesättigten Auflösung von Chlorkalium beide unauflöslich sind. Das eine dieser Salze aber, nämlich dasjenige, dessen Auflösung rosenroth ist, löst sich in einer weniger gesättigten Auflösung von Chlorkalium auf, während das andere darin fast unlöslich ist. Dieses letztere Salz, welches den grössten Theil der Masse ausmacht, ist das Kalium-Iridiumchlorid; das andere, in viel geringerer Menge darin enthaltene, ist Kalium-Iridiumsesquichlorid. Wenn man die wässrige Auflösung dieses Salzes mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, trübt sie sich schwach, und wenn man das Gemisch bei gelinder Wärme digerirt, schlägt sich ein gallertartiges Hydrat nieder, welches auf dem Filtrum bräunlich oder grünlich gelb aussieht, und so sehr dem unter gleichen Umständen aus den Rhodiumsalzen erhaltenen Rhodiumoxydhydrat gleicht, dass sie im Aeusseren nicht von einander zu unterscheiden sind. Die ablaufende alkalische Flüssigkeit enthält ein wenig davon aufgelöst und ist desshalb gelblich gefärbt. Das ausgewaschene Hydrat enthält Alkali, welches sich

nicht auswaschen lässt, und welches darin gerade in der Proportion enthalten ist, dass es beim Auflösen des Oxyds in Chlorwasserstoffsäure ein Doppelsalz bildet. Erhitzt man das trockene Hydrat in einem Destillationsgefäss, so zersetzt es sich mit einer plötzlichen Decrepitation, und wird, durch die plötzliche Entwickelung des Wassers und eines Theiles Sauerstoff, aus dem Gefäss geschleudert. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet das noch feuchte Hydrat eine gelbe Auflösung, und erst beim anfangenden Austrocknen nimmt das Salz die ihm eigenthümliche rothe Farbe an. Wie sich das Iridiumsesquioxyd zu den Sauerstoffsäuren verhalte, ist noch nicht untersucht. Es enthält 80,435 Proc. Iridium und 19,565 Procent Sauerstoff, und das Metall ist darin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Es besteht aus 1 Atom Iridium und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{I}r$, sein Atom wiegt 1533,499.

Blaues Iridiumoxyd. Die Chemiker, welche zuerst über das Iridium Untersuchungen anstellten, geben an, dass es ein blaues Oxyd habe, welches eine besondere Oxydationsstufe bilde. Diess scheint aber nur eine Verbindung von Oxydul mit dem Sesquioxydul zu sein; denn man erhält es durch eine partielle Desoxydation der Auflösungen, welche Sesquioxydul enthalten, und Kalihydrat, mit welchem man Iridiumchlorür kochen lässt, färbt sich bisweilen schön blau, bisweilen schön purpurfarben. Diese Farben scheinen von der Verbindung der beiden genannten Oxyde in zwei verschiedenen Proportionen herzurühren. Dieselben Farben entstehen durch Verbindung des Iridiumchlorürs mit dem Iridiumsesquichlorür; es ist aber schwer, die Umstände anzugeben, welche die Bildung dieser Verbindungen bestimmen, und willkührlich lassen sie sich nicht hervorbringen. Die blaue Verbindung kann man immer erhalten, wenn man in die Auflösung eines Iridiumchlorid - Doppelsalzes Ammoniak giesst, und das Gemisch bei gelinder Wärme so lange digeriren lässt, bis das meiste Ammoniak verflüchtigt ist. Das blaue Oxyd wird dann fast gänzlich niedergeschlagen und lässt sich auf dem Filtrum sammeln. Verdunstet man die Auflösung, statt sie zur rechten Zeit zu filtriren, so verschwindet die blaue Farbe und man erhält ein basisches Doppelsalz von Ammonium mit Iridiumchlorür. Das blaue Oxyd löst sich in den Säuren, besonders in Chlorwasserstoffsäure, auf; die Auf-

lösungen haben eine schön dunkelblaue Farbe. Es enthält stets Alkali; das durch Ammoniak gefällte decrepitirt heftig beim Erhitzen, und reducirt sich zuweilen mit Explosion. Das Kalium-Iridiumsesquichlorür bildet bisweilen beim Trocknen Kalium-Iridiumchlorid, vermischt mit einem dunkelblauen oder dunkelgrünen Salz, welches man von dem ersteren, weniger löslichen, durch Wasser abscheiden kann. Aus dieser Auflösung kann das blaue Oxyd durch kaustisches Kali gefällt werden. Die Proportionen zwischen Iridiumoxydul und Sesquioxydul, woraus die purpurfarbene und die blaue Verbindung entstehen, sind nicht bekannt; wahrscheinlich aber sind es dieselben, wie in den blauen Verbindungen des Molybdäns und Wolframs.

In ihren Angaben über das Iridium erwähnen die älteren Chemiker farbloser Verbindungen, die sich bilden sollen, wenn man eine gefärbte Iridium-Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefliger Säure oder Ammoniak vermischt. Diese Angaben scheinen sich auf den Umstand zu gründen, dass die gefärbten Auflösungen der Chlorüre bei einem sehr geringen Salzgehalte sehr merklich gefärbt sein können. Die genannten Reagentien reduciren sie zu grünlichen Iridiumoxydulsalzen, welche bei grosser Verdünnung gelblich sind und eine grössere Flüssigkeitsmasse selbst gar nicht färben; wenigstens ist es mir nicht gelungen, durch andere Mittel farblose Iridium-Verbindungen hervorzubringen.

Schwefeliridium. Mit dem Schwefel verbindet sich das Iridium unter schwacher Feuererscheinung, wenn man dasselbe bis zur Glühhitze in Schwefelgas erhitzt. Aber auf diese Weise sättigt sich das Metall nur unvollständig mit Schwefel. Besser geht die Vereinigung auf nassem Wege vor sich, indem man die Auflösung eines Chlorürs durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wodurch man ei. dem angewendeten Chlorür proportionales Schwefeliridium erhält. Die Verschiedenheiten der Eigenschaften dieser Schwefelungsstufen (des Sulfurets, Sesquisulfurets, Bi- und Trisulfurets) sind nicht untersucht. Das rosenrothe Iridiumsesquichlorid ist am schwierigsten zu fällen. Ist es mit anderen Iridiumchlorüren in einer Auflösung enthalten, so kann man diese durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und nach dem Filtriren findet man die Flüssigkeit rosenroth. Sättigt man dieselbe

mit Schwefelwasserstoffgas, und setzt sie in einer gut verschlossenen Flasche einer Temperatur von + 60° aus, so schlägt sich auch das Iridiumtrisulfuret nieder.

Das Iridium-Sulfuret, -Bisulfuret und -Trisulfuret sind gelblich dunkelbraun. Beim Auswaschen lösen sie sich im reinen Wasser auf, und färben es gelb; sie müssen daher mit einer Salmiaklösung oder mit saurem Wasser gewaschen werden. Beim Trocknen werden sie nicht sauer, wie es mit dem Schwefelplatin der Fall ist; wenigstens nicht in dem Grade, dass sie beim Trocknen das Papier angreifen. Bei der Destillation geben sie Feuchtigkeit, schweflige Säure (von einer anfangenden Säuerung des Schwefels beim Austrocknen herrührend) und Schwefel; sie hinterlassen ein graues, metallglänzendes, dem Schwefelblei ähnliches Schwefeliridium, welches nicht bei Rothglühhitze seinen Schwefel entweichen lässt, und sich durch Rösten in ein braunes Pulver verwandelt, welches ein basisches schwefelsaures Iridiumsalz zu sein scheint. Dieses graue Schwefeliridium ist das Sesquisulfuret. Von Königswasser wird es kaum angegriffen; die Flüssigkeit färbt sich grün von ein wenig schwefelsaurem Iridiumoxydul, welches sich auflöst.

Alle Iridiumsulfurete sind Schwefelbasen; die höheren Stufen verbinden sich indessen auch mit elektropositiveren Sulfureten. Darum lösen sie sich auch sowohl in kohlensauren und kaustischen Alkalien, als auch in den alkalischen Sulfureten und Sulfhydraten zu dunkelbraunen Flüssigkeiten auf. Das daraus durch eine Säure niedergeschlagene Schwefeliridium ist in Wasser sehr löslich. Nachdem die Flüssigkeit, woraus es niedergeschlagen wurde, durch das Filtrum gelaufen ist, löst es sich nach und nach im Waschwasser auf, und bildet eine dunkelrothe Auflösung. Bei Vermischung derselben mit einer hinreichenden Menge Säure schlägt sich das aufgelöste Sulfuret von Neuem nieder.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefeliridium löst sich, so lange es noch feucht ist, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand in Salpetersäure auf. Die Auflösung enthält, je nach der Schwefelungsstufe des Metalles und der Menge und Concentration der Säure, entweder schwefelsaures Iridiumoxydul, und dann ist sie dunkelgrün, oder schwefelsaures Sesquioxydul, und dann ist sie braun; oder endlich

schwefelsaures Oxyd, und dann ist sie orangefarben. Ist die Salpetersäure concentrirt, so schlägt sich das gebildete Salz als eine braune, nicht krystallinische Masse nieder. Vermittelst kalten Scheidewassers kann man aus einem, auf nassem Wege bereiteten Gemenge von Schwefelplatin und Schwefeliridium letzteres ausziehen.

Phosphoriridium. Iridium, in gasförmigem Phosphor erhitzt, vereinigt sich damit unter kaum merklicher Lichtentwickelung; die so erhaltene Verbindung ist nicht mit Phosphor gesättigt, und sieht ganz wie reines Iridium aus. An freier Luft bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es schwach und verwandelt sich in ein Gemenge von phosphorsaurem Iridiumoxydul und metallischem Iridium.

Kohleniridium. Diese Verbindung bildet sich, wenn man ein zusammenhängendes Stück Iridium in die Weingeistflamme hält, so dass es von allen Seiten davon umgeben ist. Dann sieht man auf seiner Oberfläche schwarze, blumenkohlartige Massen entstehen, die Kohleniridium sind, welches sich durch die Vereinigung des Kohlenstoffs des Alkoholdampfes mit Iridium gebildet hat. Wird es aus der Flamme in die Luft gebracht, so verbrennt der Kohlenstoff; lässt man es aber sogleich in Wasser fallen, so erhält man es ohne Zersetzung. Es ist schwarz und glanzlos, und schmuzt, wie Lampenruss, ab. Es ist leicht anzuzünden und verbrennt wie Feuerschwamm, unter Zurücklassung von metallischem Iridium. Es enthält 80,17 Proc. Iridium und 19,83 Proc. Kohlenstoff, was 1 Atom Iridium und 4 At. Kohlenstoff ausmacht.

Verbindungen des Iridiums mit *Bor* und *Kiesel* sind nicht bekannt.

Iridium-Legirungen. Mit den andern Metallen verbindet sich das Iridium nur bei sehr hoher Temperatur. Die geschmeidigen Metalle können sich mit einer ziemlich grossen Quantität Iridium verbinden, ohne ihre Geschmeidigkeit zu verlieren. Bei Behandlung dieser Legirungen mit Salpetersäure bleibt das Iridium pulverförmig zurück; bei einem geringen Gehalt löst Königswasser einen Theil oder selbst die ganze Menge des Iridiums auf; was ungelöst bleibt, ist pulverförmig.

Eine Legirung von Iridium mit *Gold* ist geschmeidig und etwas blasser als Gold.

Osmium und Iridium bilden die natürlich vorkommende Legirung, von der schon mehrere Male die Rede war. Es giebt davon mehrere Arten von ungleicher Zusammensetzung; es sind nämlich Verbindungen von 1 Atom Iridium mit 1, mit 3 und mit 4 Atomen Osmium. Eine Art davon ist krystallinisch, weiss spiegelnd, härter als Stahl, eben so unschmelzbar wie Iridium, von 18,644 spec. Gewicht und in Säuren unlöslich. Andere Arten sind körnig, weniger glänzend und von 15,78 spec. Gewicht. Die an Osmium reicheren Verbindungen verbreiten beim Rösten an der Luft den Geruch nach Osmiumsäure, und die mit 4 Atomen Osmium verliert nach längerem Glühen fast $\frac{3}{4}$ ihres Osmiumgehalts. Den ganzen Osmiumgehalt kann man bei kleinen Mengen auf folgende Art austreiben; man führt in den Tiegel, worin die geröstete Probe glüht, an einem Platindrathöhr einen Tropfen Terpenthinöl und bedeckt den Tiegel; das Metall verbindet sich dann mit Kohlenstoff aus dem gasförmig gewordenen Oel und zwar unter lebhafter Verbrennungserscheinung. Lässt man alsdann die Luft zutreten, so fängt es von Neuem zu verbrennen an, indem sich Kohle und Osmium oxydiren und verflüchtigen, so dass endlich, nach einer öfteren Wiederholung dieses Verfahrens, osmiumfreies Iridiumoxyd zurückbleibt. Bei den Körnern mit 1 Atom Osmium ist diese Methode nicht anwendbar. — Man hat angegeben, das Osmium-Iridium könne sich durch Schmelzen mit anderen Metallen vereinigen lassen. Ich habe diesen Versuch mit Wismuth, Blei und Silber gemacht, und habe geschmolzene Reguli erhalten, in welche die Osmiumiridium-Körner auf dieselbe Art eingeschmolzen waren, wie bei gewöhnlicher Temperatur Kupfer oder Silber, ohne sich aufzulösen, von Quecksilber aufgenommen werden, wenn sie oberflächlich amalgamirt waren. Beim Auflösen jener Metalle in Säuren blieben die Osmiumiridium-Körner ganz unverändert zurück. Sonst wäre diese Methode, das Osmium-Iridium durch Schmelzen mit einem anderen Metalle zu verbinden, vielleicht ein vortreffliches Mittel, diese Legirung auf eine leichtere Weise zu zersetzen.

4.

4. Platin.

Das Platin ist zuerst in Amerika im goldführenden Sande entdeckt worden; wegen seiner dem Silber ähnlichen Farbe bekam es den Namen Platina, welcher das Diminutivum vom spanischen Namen des Silbers, Plata, ist. 1741 wurde es durch den Engländer Wood nach Europa gebracht, und von dem spanischen Mathematiker Antonio de Ulloa näher beschrieben. Von dem Schweden Scheffer, Direktor der Münze, wurde es in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie der Wissenschaften vom J. 1752 zuerst als ein eigenthümliches Metall bestimmt; zwei Jahre später wurde es von dem Engländer Lewis in den Philosophical Transactions beschrieben.

Es wurde ursprünglich Platina del Pinto genannt, weil man es zuerst in dem goldführenden Sande des Pinto-Flusses fand. Nachher fand man es an mehreren anderen Orten, sowohl in Brasilien als in Columbien, Mexico und auf St. Domingo, und in neuerer Zeit auf dem westlichen Abhange des Urals in Sibirien. Ueberall findet es sich ursprünglich in einer Gebirgsart, die offenbar zu den vulkanischen Gebirgsarten der ältesten Bildungsperiode zu gehören scheint, und die, zufolge ihres verwitterten Zustandes, in eine Art Sand zertrümmert ist, welcher mancherlei nicht zerstörbare metallische Mineralien eingemengt enthält, und worin man, sowohl in Amerika als am Ural, noch zusammenhängende, unzerstörte Stücke jener ursprünglichen Gebirgsart gefunden hat, in welchen jene Mineralien eingesprengt waren. Die ersten bestimmten Kenntnisse über die ursprüngliche Lagerungsstätte des Platins verdankt man dem französischen Ingenieur Boussingault.

Das Platin wird durch Auswaschen gewonnen; die sandartige Masse wird aus den Platinsandlagern ausgegraben und mit Wasser geschlämmt, wobei die schwereren Theile zurückbleiben. Diese bestehen 1) aus dem eigentlichen Platinerz, 2) aus Osmium-Iridium, 3) aus Gold und 4) aus Chromeisen und Titaneisen, nicht selten gemengt mit kleinen Hyacinthen. Zuerst wird das Gold abgeschieden, theils durch mechanisches Auslesen, theils durch Amalgamation mit Quecksilber, oder vermittelst schwachen, kalt angewendeten Kö-

nigswassers. Die Eisenerzkörner sind um so viel leichter, als die anderen, dass sie durch Waschen grossentheils davon geschieden werden können.

Das Platinerz besteht aus unregelmässigen, rundlichen, zuweilen abgeplatteten Körnern von verschiedener Grösse, meistens sehr klein, und zuweilen mit Spuren von Krystallisation. Eines der grössten Platinstücke, die man früherhin kannte, war das von A. v. Humboldt aus Amerika mitgebrachte, welches die Grösse eines Taubeneies hat und 1080,6 Gran wiegt. Aber im Laufe von 1828 fand man bei Nischne-Tagilsk im Ural einen Platinklumpen von mehr als 10 Pfund Gewicht, einen anderen von $3\frac{1}{2}$ Pfund, und mit diesem noch 55 andere Stücke, von denen das kleinste schwerer ist, als jenes Amerikanische. Die Platinkörner bestehen hauptsächlich aus Platin und Eisen und enthalten ausserdem etwas Kupfer, Palladium, Rhodium und fast immer etwas Iridium. Manche von diesen Körnern enthalten so viel Eisen, dass sich der grösste Theil davon in Salpetersäure auflösen lässt, und man sie als gediegenes Eisen betrachten kann; diese aber sind selten und gewöhnlich sehr klein. Viele der gewöhnlichen Platinkörner sind so eisenhaltig, dass sie vom Magnet gezogen werden, und manche sind dabei stark polarisch. Das eisenreichste Platinerz kommt bei Nischne-Tagilsk am Ural vor. Es ist dunkelgrau und enthält 11 bis 13 Proc. Eisen. Ein Theil dieses Erzes wird nicht vom Magnet gezogen, was weniger in einem geringeren Eisengehalt, als vielmehr in einem grösseren Iridiumgehalt seinen Grund hat. Das Platinerz von Goroblagodat am Ural ist mehr als irgend ein anderes frei von Iridium in dem Zustande, worin es mit aufgelöst wird, so dass dieses Erz am leichtesten ein reines Platin liefert. Zwischen der Zusammensetzung der Amerikanischen und Ural'schen Platinerze ist keine bedeutende Verschiedenheit bekannt; sie enthalten alle dieselben Metalle, und von Rhodium und Palladium höchstens einige Procente, öfters aber viel weniger. Der Platingehalt beträgt darin zwischen 75 und 87 Procent.

Um das Platin von allen jenen anderen Metallen zu scheiden, verfährt man folgendermaassen:

In einer tubulirten Retorte wird das Erz mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, der man ein wenig Salpetersäure zu-

fügt, und nachdem man eine Vorlage angelegt hat, wird das Gemisch erhitzt, bis das Platin sich aufzulösen anfängt; sobald sich die Einwirkung vermindert, wird von Neuem etwas Salpetersäure zugesetzt. Wenn die Chlorwasserstoffsäure anfängt, gesättigt zu werden, so dampft man in der Retorte die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ab, verdünnt sie nach dem Erkalten mit ein wenig Wasser und giesst sie von dem ungelösten Rückstand ab. Was in die Vorlage übergeht, ist gewöhnlich gelb gefärbt, was von aufgespritzten feinen Tröpfchen von Auflösung herrührt, welche von dem Stickoxydgas und den Dämpfen bis in den Hals der Vorlage fortgerissen werden. Aus demselben Grunde findet man auch zuweilen feine Flitter von Osmium-Iridium darin. Man cohobirt diese Flüssigkeit, das heisst, man giesst sie zur Masse in die Retorte zurück, und destillirt den grössten Theil von Neuem ab. War das Erz noch nicht zersetzt, so muss man eine neue Quantität Königswasser zusetzen. Uebrigens kann nicht das ganze Platinerz aufgelöst werden; immer bleibt eine gewisse Menge eines unlöslichen Rückstandes, der theils aus grösseren, unausgelesenen Körnern von Osmium-Iridium, theils aus feinen, glänzenden Blättchen derselben Verbindung, die in den Platinkörnern selbst enthalten waren, theils aus metallischem Iridium besteht. Ausserdem findet man darin sehr oft kleine Körner von Titaneisen, Chromeisen, Quarz, kleine Hyacinthen etc.

Die abdestillirte Säure muss farblos sein, sonst enthält sie noch Platin und muss einer neuen Destillation unterworfen werden. Sie riecht nach Osmiumsäure, und nachdem man sie mit vielem Wasser verdünnt hat, kann man daraus mit Schwefelwasserstoffgas Schwefelosmium niederschlagen.

Die erhaltene Platinauflösung ist gewöhnlich dunkelroth. Wenn sie nach Chlor riecht, so zeigt diess die Gegenwart von Palladiumchlorid an, welches man durch Kochen der Flüssigkeit zersetzen muss, indem sich dabei Chlor entwickelt und Palladiumchlorür bildet. In die klare Flüssigkeit giesst man nun eine gesättigte Auflösung von Chlorkalium, so lange bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag, dessen Farbe zwischen Hellgelb und Zinnoberroth variirt, ist Kalium - Platinchlorid, gemengt mit mehr oder weniger

vom entsprechenden Iridium-Doppelchlorid, dem er seine rothe Farbe verdankt. Diesen Niederschlag bringt man auf ein Filtrum und wäscht ihn so lange mit einer verdünnten Auflösung von Chlorkalium, bis die ablaufende Flüssigkeit von Kaliumeisencyanür nicht mehr blau gefärbt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Rhodium, Palladium, ein wenig Platin und Iridium, Eisen und Kupfer. Im Abschnitt vom Palladium werden wir darauf zurückkommen; hier haben wir es nur mit dem auf dem Filtrum ausgewaschenen Doppelchlorid zu thun.

Man trocknet dieses Salz, vermischt es innig mit seinem doppelten Gewicht kohlensaurem Kali und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, indem man die Temperatur zuletzt bis zum anfangenden Schmelzen der Masse erhöht. Das kohlensaure Kali zersetzt das Doppelchlorid, es bildet sich Chlorkalium, und das Platin wird metallisch reducirt, während das Iridium als Sesquioxydul damit vermischt bleibt. Die Salze zieht man zuerst mit Wasser und darauf mit heisser Chlorwasserstoffsäure aus, und löst das zurückbleibende Pulver in verdünntem Königswasser auf, wobei das Iridiumsesquioxydul zurückbleibt. Wenn auf diesen Rückstand das verdünnte Königswasser nicht mehr wirkt, so wendet man ein anderes, concentrirteres an, zu dem man noch etwas Chlornatrium mischt; auf diese Weise gelangt man dahin, iridiumhaltiges Platin aufzulösen und das zurückbleibende Iridiumoxyd rein zu erhalten. Diese letztere Auflösung fällt man durch Chlorkalium, zersetzt den Niederschlag, wie das erste Mal, durch kohlensaures Kali, und zieht aus dem Rückstand das Platin auf die angegebene Weise aus. Die iridiumfreie Platinchlorid-Auflösung ist rein gelb, wie eine verdünnte Goldauflösung. Indessen darf man nicht vergessen, dass es ein Chlorplatin giebt, dessen Auflösung in Wasser dunkelbraun ist; diese Auflösung bildet sich aber nur dann, wenn man das Platinchlorid abdampft und gelinde erhitzt, wobei sich Chlor entwickelt, und sie kann nicht durch directe Auflösung eines Platinchlorürs erhalten werden. — In die gelbe, klare Auflösung giesst man eine Salmiaklösung; es bildet sich alsdann ein schön hellgelber Niederschlag, der ein Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorammonium ist und gewöhnlich *Platinsalmiak* genannt wird. Der aufgelöst bleibende

Antheil dieses Doppelsalzes schlägt sich ebenfalls fast vollkommen nieder, wenn man Salmiak in der Flüssigkeit auflöst; wollte man aber letzteren sparen, so kann man die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen und so das aufgelöst gewesene Salz in fester Form erhalten. Der Platinsalmiak wird getrocknet und in einem Tiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt; dabei wird er zersetzt in metallisches Platin, welches zurückbleibt, und in Salmiak, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas, welche verflüchtigt werden. Die Einwirkung der Hitze darf aber nur langsam sein, weil sonst die Salmiakdämpfe etwas Platinchlorür mit fortreissen, welches den sich sublimirenden Salmiak grünlich färbt.

Wenn es nicht darauf ankommt, absolut reines Platin zu erhalten, so schlägt man die Auflösung des Platinerzes sogleich mit Salmiak nieder, und auf diese Weise ist der grösste Theil des im Handel vorkommenden Platins dargestellt. Dann enthält es aber stets Iridium, welches sich mit ihm vollständig in Königswasser auflöst, wovon man es jedoch durch das oben angegebene Verfahren reinigen kann.

Das aus dem Platinsalmiak erhaltene Platin bildet eine pulverige oder schwammige, wenig zusammenhängende, graue, glanzlose Masse, die durch Reiben leicht Metallglanz annimmt, und gewöhnlich *Platinschwamm* genannt zu werden pflegt. Das Platin ist so schwer schmelzbar, dass es selbst im stärksten Feuer der Schmelzöfen nicht geschmolzen werden kann. Es besitzt aber die Eigenschaft, sich bei einer gewissen sehr hohen, aber noch weit unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zu erweichen und gerade so wie das Eisen zusammenzusintern, so dass es sich schweissen lässt. Daher kann man es, ohne es zu schmelzen, in eine dichte, zusammenhängende Masse bringen. Vermittelst einer Schraubenpresse presst man den reinen Platinschwamm kalt in einem eisernen Ring zusammen, erhitzt den so erhaltenen Kuchen bis zur heftigen Weissglühhitze, und bringt ihn noch weissglühend wiederum unter die Presse; oder auch, man legt ihn auf einen Ambos in einen Ring, dessen innerer Durchmesser genau dem Durchmesser eines schweren Hammers entspricht. Anfangs erhebt man bei jedem Schlag den Hammer nur wenig, erhitzt dann von Neuem das Platin bis zum Weissglühen, und schlägt es nachher mit grösserer

Kraft; so fährt man fort, bis es so zusammenhängend geworden ist, dass man es aus freier Hand weiter schmieden kann. Wollaston hatte eine noch einfachere Methode erfunden, aus der er aber ein Geheimniss machte, da er anfangs fast der Einzige war, welcher zum Behufe chemischer Geräthschaften das Platin verarbeitete; erst kurz vor seinem Tode hat er sie bekannt gemacht. Der Hauptsache nach besteht sie darin, dass man mit Wasser sehr fein zerriebenes Platin, welches weder glänzende Blättchen, noch schon zusammenhängende Theile enthalten darf, in nassem Zustande in einer metallenen Form mit der grössten Gewalt zusammenpresst, und die so zusammenhängend gewordene Masse nach dem Austrocknen in einem Tiegel einer sehr heftigen Weissglühhitze aussetzt. Hierdurch schweissen die kleinsten Theilchen so zusammen, dass sich das Stück nun unter dem Hammer bearbeiten lässt. Das Nähere dieses Verfahrens gehört nicht hierher.

Schon früher war es Jeanetty, einem Goldarbeiter zu Paris, gelungen, aus dem Platinerz ein schmiedbares Metall darzustellen, aus welchem er verschiedene chemische Geräthschaften verfertigte. Seine Methode bestand darin, dass er 3 Theile ausgesuchtes brasilianisches Platinerz mit 6 Th. weissem Arsenik (arseniger Säure) und 2 Th. Pottasche zusammenschmolz. Eisen und Kupfer, die hierbei auf Kosten der arsenigen Säure oxydirt wurden, gingen in die Salzschlacke. Das Platin verband sich mit Arsenik, indem ein anderer Theil arseniger Säure, durch die vereinigte Verwandtschaft der Arseniksäure zum Kali und der des Arseniks zum Platin, in Arseniksäure und Metall zerfiel, so dass man unter dem geschmolzenen Salz einen Regulus von Arsenikplatin bekam. Diese Verbindung wurde nochmals mit arseniger Säure und Pottasche umgeschmolzen und zu einem dünnen Kuchen ausgegossen; durch Rösten wurde nachher das Arsenik ausgetrieben und das Platin, mit der nöthigen Vorsicht, wiederholt gehämmert und geglüht, bis es dicht geworden war.

Das Platin, so wie es aus den Händen der Arbeiter kommt, ist sehr geschmeidig; es hat eine grau-weisse Farbe, die zwischen der des Silbers und Zinns liegt. Wenn es frei von Iridium ist, lässt es sich, wie Gold und Silber, in sehr

feinen Drath ziehen, und zu sehr dünnen Blättern ausschlagen. Das vollkommen reine Platin ist viel weicher als Silber und nimmt eine gute Politur an. Im gewöhnlichen Zustand, wo es ein wenig Iridium enthält, lässt es sich zu Drath von $\frac{1}{1940}$ Zoll Durchmesser ziehen, und dabei ist es dauerhafter und härter, so dass seine Härte die des Kupfers übersteigt, aber der des Eisens nachsteht. Auch macht diese natürliche Beimischung von Iridium, wenn sie nicht gewisse Grenzen überschreitet, das Platin viel stärker und anwendbarer. Nach Sickingen trägt ein Drath von 0,89 Linie Durchmesser ein Gewicht von 225 Pfund, ehe er reisst. Wollaston fand, dass Dräthe von Platin, Gold und Eisen, durch ein und dasselbe Loch des Drathzugs gezogen, also von gleicher Stärke, zum Zerreissen die den Zahlen 590, 500 und 600 entsprechenden Gewichte bedürfen, woraus hervorgeht, dass Platin fast dieselbe Festigkeit wie Eisen besitzt. Das Platin ist der schwerste aller bis jetzt bekannten Körper. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 21 und 22. Wollaston bestimmte es zu 21,53. Bei Wägung eines Würfels von einem Pfund, aus der Fabrik von Bréant zu Paris, fand ich das spec. Gewicht 21,45. Nach Klaproth ist es 21,74. — Wie schon erwähnt wurde, kann das Platin in keinem Schmelzofen in Fluss gebracht werden; aber es erweicht und ist dann schweissbar. In der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme, oder in der Flamme des Knallgasgebläses schmilzt es. Bei einer gewissen Temperatur geräth es dabei in's Kochen und sprüht Funken umher, ähnlich dem verbrennenden Eisen, jedoch weit weniger glänzend. Lässt man Aether in einer Spirituslampe brennen und leitet in die Flamme Sauerstoffgas, so gelingt es, ziemlich starken Platindrath zu erbsengrossen Kugeln zusammenzuschmelzen. Ziemlich oft findet man auf der Oberfläche der erkalteten Kugeln Tröpfchen eines farblosen Glases, was geschmolzene Kieselsäure ist, die von dem mit dem Platin verbunden gewesenen Kiesel herrührt.

Ich habe schon im I. Theil, bei Gelegenheit des Wasserstoffgases, der merkwürdigen Eigenschaft des fein zertheilten Platins erwähnt, an der Luft das Wasserstoffgas zu entzünden; eine Eigenschaft, welche es mit dem Osmium, Iridium, Palladium und Rhodium theilt. In je vertheilterem Zustande sich diese Metalle befinden, um so mehr ist diese

Eigenschaft bei ihnen ausgesprochen. Das pulverförmige Platin, welches man durch Fällung der Platinauflösung mit Zink erhält, entzündet auch den Alkoholdampf und wird dadurch selbst glühend. Nach den Versuchen von Liebig erhält man durch folgendes Verfahren das Platin in dem Zustande der höchsten Vertheilung: Man löst in der Wärme Platinchlorür in concentrirtem kaustischen Kali auf, und schüttet, während die Flüssigkeit noch heiss ist, allmählig unter Umrühren Alkohol hinzu, bis ein durch Kohlensäuregas-Entwickelung verursachtes Aufbrausen entsteht, welches so heftig wird, dass man, wenn man nichts verlieren will, ein sehr geräumiges Gefäss anwenden muss. Das Platin schlägt sich dabei als ein schwarzes Pulver nieder. Man giesst die Flüssigkeit ab und lässt den Niederschlag nach einander mit Alkohol, Chlorwasserstoffsäure, Kali, und endlich 4- oder 5mal mit Wasser kochen, um ihn von allen fremden Materien zu befreien. Wäre der Alkohol nicht vollständig entfernt gewesen, so würde das Pulver beim Austrocknen glühend werden und seine Eigenschaften verlieren. Nach dem Trocknen sieht es wie Lampenruss aus, und schmuzt ab; dennoch ist es nichts Anderes als höchst fein zertheiltes Platin; denn nach Liebig kann man es an der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum anfangenden Glühen erhitzen, ohne dass es weder einen Verlust erleidet, noch sonst eine Veränderung seiner charakteristischen Eigenschaften verliert. Aber durch volle Glühhitze büsst es letztere ein, und bekommt metallisches Ansehen. In sauerstofffreiem Wasserstoffgas erhitzt, bildet es kein Wasser; unter dem Polirstahl giebt es grauen, metallischen Strich, ähnlich dem des Platins. In Königswasser löst es sich leicht und ohne Rückstand auf. Die eigenthümlichen Eigenschaften dieses so beschaffenen Platins sind folgende: Wie Holzkohle absorbirt es Gase und verdichtet sie in seine Poren unter Wärme-Entwickelung. Nachdem man es unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure von aller Luft und Feuchtigkeit befreit hat, erhitzt es sich bisweilen bis zum Glühen, wenn man rasch die Luft zutreten lässt. In Berührung mit der Luft veranlasst es die Oxydation nicht allein von Wasserstoffgas, sondern auch vom Alkoholdampf, und wird sogleich glühend, wenn man es auf einen mit Alkohol befeuchteten Körper fallen lässt. Den flüssigen Alkohol, wo-

mit es getränkt ist, entzündet es nicht, veranlasst aber seine Oxydation auf Kosten der Luft in der Art, dass daraus Essigsäure und eine eigene ätherische Flüssigkeit, das sogenannte Acetal, entstehen, welche beide beständig abdunsten.

Die Eigenschaft des fein zertheilten Platins, unter Wärme-Entwickelung Gase zu condensiren, scheint zu seiner Fähigkeit, brennbare Gase zu entzünden, beizutragen; dass sie indessen nicht die einzige Ursache davon sei, beweist seine Wirkung auf den flüssigen Alkohol. Diese Wirkung ist zuerst von Edmund Davy entdeckt worden; es scheint aber, dass das Platin, dessen er sich bediente, und welches er durch Kochen von salpetersäurehaltigem, concentrirten schwefelsauren Platinoxyd mit Alkohol erhielt, eine unbekannte Verbindung des Metalls mit Sauerstoff, Stickstoff und einer brennbaren ätherischen Substanz gewesen sei. Döbereiner verdankt man eine vollständigere Untersuchung dieser Umwandlung des Alkohols in Essigsäure. Zeise lehrte die Bereitungsmethode eines mit denselben Eigenschaften begabten Pulvers kennen, welches er durch Kochen von Platinchlorür mit Alkohol erhielt, und in welchem das fein zertheilte Platin mit anderen Produkten der Operation gemengt enthalten ist. Eine noch leichtere Art, das Platin auf nassem Wege zu reduciren, ist von Döbereiner angegeben worden, und besteht darin, dass man kalihaltiges Platinoxyd, dessen Darstellung weiter unten angegeben ist, mit Ameisensäure übergiesst und so lange damit digerirt, als noch ein neuer Zusatz von Säure die Entwickelung von Kohlensäuregas veranlasst. Die Reduction geht anfangs unter heftigem Aufbrausen vor sich. Nach dem Auswaschen und Trocknen besitzt dieses Platinpulver ausgezeichnet und lange anhaltend das Vermögen, das Wasserstoffgas zu entzünden; aber auf Alkohol oder Aether wirkt es wenig oder gar nicht. Liebig endlich verdankt man die genaue Erforschung der Wirkungsweise der Präparate von Davy und Zeise.

Eine fernere Aehnlichkeit des Platins mit dem Osmium, Iridium und Palladium besteht darin, dass alle Verbindungsstufen, welche diese Metalle gemeinschaftlich haben, die nämliche Krystallform annehmen, also isomorph sind. Ausserdem hat das Platin absolut dieselbe Verbindungscapacität wie das Iridium, so dass Platinoxydul und Platinoxyd, Platin-

chlorür und Platinchlorid genau dieselbe procentische Zusammensetzung haben, wie die entsprechenden Verbindungen von Iridium*). Das Platin bildet aber nicht dieselbe Anzahl von Verbindungen wie letzteres.

Das Platin ist in allen Säuren, das Königswasser ausgenommen, unlöslich. Auf nassem Wege lässt es sich durch Schmelzen mit kaustischem Kali oder Salpeter oxydiren.

Das Atomgewicht des Platins ist genau dasselbe, wie das des Iridiums, nämlich 1233,499. Das Platinatom wird mit Pt bezeichnet.

Platinoxyde. Mit Gewissheit sind nur zwei Oxydationsstufen vom Platin bekannt, nämlich das Platinoxydul und das Platinoxyd. — 1. *Platinoxydul.* Man erhält es als ein schwarzes Pulver durch Digestion des Platinchlorürs mit kaustischem Kali. Das überschüssige Alkali löst einen Antheil des Oxyduls auf und bekommt davon eine grüne Farbe, die so tief werden kann, dass die Flüssigkeit wie Dinte aussieht; durch Schwefelsäure kann das Oxydul aus dieser Auflösung niedergeschlagen werden. Das schwarze Pulver ist *Platinoxydulhydrat.* Beim Erhitzen giebt es zuerst Wasser, dann Sauerstoffgas und hinterlässt metallisches Platin. Mit brennbaren Stoffen erhitzt, detonirt es schwach. Von Säuren wird es langsam zu Platinoxydulsalzen aufgelöst, deren Farbe bräunlich grün ist. Das Platinoxydul besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Sauerstoff, Pt, sein Atom wiegt 1333,499, und es enthält 92,5 Proc. Platin und 7,5 Proc. Sauerstoff.

2. *Platinoxyd.* Es ist schwierig, dieses Oxyd in völlig isolirtem Zustande zu erhalten; denn wendet man bei der Zersetzung des Platinchlorids mit Alkali nicht einen Ueberschuss des letzteren an, so erhält man gewöhnlich ein basisches Salz; herrscht aber das Alkali vor, so bildet sich eine Verbindung desselben mit dem Oxyd. Reiner erhält man es, wenn man die wässrige Lösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzt, wobei sich schwefelsaure Baryterde und salpetersaures Platinoxyd bilden, aus welchem letzteren man die Hälfte des Platinoxyds mit kaustischem Natron niederschlagen kann. Setzt man mehr Alkali

*) Dieselben Verhältnisse existiren zwischen Nickel und Kobalt, zwischen Tellur und Antimon.

hinzu, so schlägt sich ein, beim Trocknen weiss werdendes, basisches Salz nieder. Jener Niederschlag ist *Platinoxydhydrat;* es ist röthlich braun, voluminös, völlig ähnlich dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat. Beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen, ohne dass aber seine Farbe viel dunkler wird. In einem Destillationsgefässe erhitzt, verliert es zuerst sein Wasser und wird schwarz, darauf den Sauerstoff und hinterlässt metallisches Platin.

Das Platinoxyd verbindet sich mit den Säuren und bildet damit besondere Sauerstoffsalze, die gelb oder roth sind; nur wenige davon sind untersucht. Ferner hat es zu den Basen entschiedene Verwandtschaft, und bildet mit den Alkalien, den alkalischen und den eigentlichen Erden, so wie mit mehreren Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Um die Verbindung des Platinoxyds mit Kali darzustellen, vermischt man das Kalium-Platinchlorid mit einem Ueberschuss von Kalihydrat, befeuchtet das Gemenge ein wenig, so dass die Masse beim Erhitzen schmilzt, und erhitzt sie allmählig bis zum dunklen Rothglühen. Nach dem Erkalten ist sie zinnoberroth. Das überschüssige Alkali und das Chlorkalium zieht man mit Wasser aus, worin sich nur Spuren von Oxyd auflösen, und wäscht den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus. Die so erhaltene Verbindung sieht wie Rost aus. Beim Auswaschen geht sie leicht durch das Filtrum, indem sie mit reinem Wasser eine gelbliche Milch bildet; der grösste Theil bleibt jedoch auf dem Filtrum. Sie enthält 7 Proc. Kali, welches sich nicht mit Wasser auswaschen lässt. In Chlorwasserstoffsäure löst sie sich langsam, aber vollständig auf. Von Schwefelsäure und Salpetersäure scheint sie nicht aufgelöst werden zu können; die Säuren ziehen aber das Alkali aus, welches durch eine gewisse Menge der angewendeten Säure ersetzt wird. Erhitzt man die Verbindung in Destillationsgefässen bis zum anfangenden Glühen, so verliert sie die Hälfte ihres Sauerstoffs, und hinterlässt eine dunkelgefärbte Verbindung von Kali mit Platinoxydul. Mit brennbaren Körpern detonirt sie heftig.

Die Verbindung des Platinoxyds mit dem Ammoniak ist explodirend und wird *Knallplatin* genannt. Sie ist von Ed. Davy entdeckt worden, und wird auf folgende Art dargestellt: Man löst schwefelsaures Platinoxyd in Wasser auf,

und schlägt es durch Ammoniak nieder. Der Niederschlag ist ein basisches Doppelsalz, welches man durch Digestion mit einer verdünnten Auflösung von Natronhydrat zersetzt; die Verbindung des Platinoxyds mit Ammoniak bleibt alsdann rein zurück. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie ein dunkelbraunes Pulver, welches erst bei + 214° explodirt, aber mit derselben Heftigkeit, wie das Knallgold. Sie explodirt aber weder durch den elektrischen Funken, noch durch Stoss. Sie absorbirt nicht das Ammoniakgas. Von Schwefelsäure wird sie mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst; Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. In Chlorwasserstoffsäuregas verwandelt sie sich nach und nach in Platinsalmiak.

Das Platinoxyd enthält 86,05 Procent Platin und 13,95 Proc. Sauerstoff; oder das Metall ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Es besteht aus 1 At. Platin und 2 Atomen Sauerstoff, $\dot{P}t$, und sein Atom wiegt 1433,499.

In den Abschnitten vom Osmium und vom Iridium haben wir eine intermediäre Oxydationsstufe kennen gelernt, welche zwischen dem Oxydul und dem Oxyd des Osmiums, und dem Oxydul und Oxyd des Iridiums liegt. Es ist natürlich zu vermuthen, dass auch das Platin ein *Sesquioxydul* habe. Nach Ed. Davy's Angabe bleibt, bei der Zersetzung des Knallplatins durch kochende Salpetersäure, ein Platinoxyd zurück, dessen Zusammensetzung einem solchen intermediären Oxyd entspräche. Wenn man Platin lange und stark mit Kalihydrat oder Salpeter glüht, so erhält man ein grünlichgelbes Oxyd, aus welchem man bis zu einem gewissen Grade das Kali auswaschen kann. Dieses Oxyd ist aber selten frei von metallischem Platin, welches beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt. Unterwirft man die Verbindung von Platinoxyd und Kali einem erneuerten und starken Glühen mit Kalihydrat, so erhält man ein viel dunkler gefärbtes Platinoxyd-Kali, welches sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig in erwärmter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Mit Chlorkalium vermischt, giebt die Auflösung zuerst viel Kalium-Platinchlorid, und alsdann nach dem Abdampfen ein rothes prismatisches Salz, welches Kalium-Platinchlorür ist. Offenbar also enthält das erhaltene Oxyd mehr

Sauerstoff, als das Platinoxydul, und weniger als das Platinoxyd; allein bei den Analysen, die ich versuchte, konnte ich das Platinchlorür niemals in einer bestimmten und unveränderlichen Proportion zum Platinchlorid finden; stets sah ich, dass sich das Ganze wie ein unbestimmtes Gemenge von Platinoxydul und Platinoxyd verhielt. Das Vorhandensein eines Platinsesquioxyduls ist also noch zweifelhaft.

Platin und Wasserstoff. Es ist nicht ganz entschieden, ob sich das Platin mit Wasserstoff verbinden könne; indessen scheint es durch die Körper, die man durch folgende Prozesse erhält, wahrscheinlich zu werden: Man schlägt durch Ammoniak ein Gemenge von Platinchlorid und Eisenchlorid nieder, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet ihn und reducirt ihn bei anfangender Glühhitze in einem Strom von Wasserstoffgas. Das reducirte Metall wird sogleich in Chlorwasserstoffsäure geworfen; nachdem sich das Eisen beim Digeriren aufgelöst hat, bleibt ein schwarzer, nicht metallisch aussehender Körper zurück. Nach dem Trocknen in Berührung mit Alkohol gebracht, wird er nicht glühend; erhitzt man ihn aber für sich, so fängt er noch weit unter dem Glühen Feuer und detonirt schwach, indem er umhergeworfen wird. In verschlossenen Gefässen zersetzt er sich ohne Detonation.

Schmilzt man Platin mit Kalium zusammen und behandelt die Legirung mit Wasser, welches das Kalium oxydirt und auflöst, so scheidet sich das Platin in schwarzen Schuppen ab. Diese Substanz verhält sich analog der vorhergehenden Verbindung, und wurde von Humphry Davy als ein Wasserstoff-Platin betrachtet. In der That scheinen diese Körper Wasserstoff zu enthalten, und gewiss verdienen sie näher untersucht zu werden. Bei Beschreibung der Aetherarten werde ich zeigen, dass sich sowohl das Platin, als sein Oxydul, Chlorür und Chlorid, mit Kohlenwasserstoff verbinden können, und es ist wahrscheinlich, dass in den Präparaten, die durch Reduction des Platins mit Alkohol dargestellt sind, mehr oder weniger von einer solchen Kohlenwasserstoff-Verbindung enthalten sei.

Schwefelplatin. Das Platin vereinigt sich auf trocknem und auf nassem Wege mit dem Schwefel. Erhitzt man sehr fein zertheiltes Platin in Schwefelgas, so geht die Vereini-

gung unter Feuererscheinung vor sich; selten aber ist die Verbindung gesättigt. Sie ist grau und metallisch glänzend. Wir kennen vom Platin nur zwei Schwefelungsstufen:

1. *Platinsulfuret.* Um es zu erhalten, reibt man Platinsalmiak genau mit Schwefel zusammen, und erhitzt das Gemenge in einer Retorte, bis aller Salmiak und überschüssige Schwefel ausgetrieben ist. Das zurückbleibende Schwefelplatin ist grau und metallisch, ähnlich dem reinen Platin. Auf nassem Wege erhält man es durch Zersetzung des Platinchlorürs mit einem Sulfhydrat. Nach dem Auswaschen kann es ohne Zersetzung getrocknet werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und das Platin bleibt zurück. Es besteht aus 1 At. Platin und 1 At. Schwefel, $\dot{P}t$, sein Atom wiegt 1434,664, und es enthält 85,98 Proc. Platin und 14,02 Schwefel.

2. *Platinbisulfuret.* Man löst Platinchlorid in Wasser und lässt die Auflösung tropfenweise in ein Sulfhydrat fallen; oder man zersetzt eine Auflösung von Natrium-Platinchlorid durch Schwefelwasserstoffgas. (Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine gewöhnliche Platinauflösung, so bildet sich ein Niederschlag, der beim Erhitzen partiell detonirt.) Das Bisulfuret ist dunkelbraun und wird nach dem Trocknen schwarz. Lässt man es an der Luft trocknen, so oxydirt sich ein Theil seines Schwefels zu Schwefelsäure, und es entsteht eine so grosse Menge von letzterer, dass das Sulfuret feucht bleibt, und das Papier, worauf man es trocknen will, von Schwefelsäure verkohlt wird. Beim Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure erleidet es keine Veränderung. Bei der Destillation verliert es in anfangender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels, und verwandelt sich in Platinsulfuret. — Bringt man, nach Döbereiner's Angabe, lufttrocknes Platinbisulfuret in Kohlenoxydgas, so wird dieses zersetzt, es verbindet sich die Hälfte des Kohlenstoffs mit dem Schwefelplatin und das Gas verwandelt sich, indem es sich um die Hälfte seines Volumens vermindert, in Kohlensäuregas. Nach desselben Angabe sollen sich die beiden Kohlenwasserstoffgase damit in Essigsäure verwandeln, und zwar ohne Mitwirkung der Luft. Wie diess zugehe, hat er nicht zu erklären gesucht.

Die beiden Verbindungen des Platins mit Schwefel sind

Schwefelbasen, doch verbindet sich das Bisulfuret auch mit elektropositiveren Schwefelbasen, woher es kommt, dass es sich, wiewohl in geringer Menge, in den kaustischen und kohlensauren Alkalien, so wie in den Sulfhydraten und alkalischen Schwefelbasen, auflöst. Die Auflösungen sind dunkelbraun, und bei Zusatz einer Säure schlägt sich das Bisulfuret mit kastanienbrauner Farbe nieder. Das Bisulfuret löst sich mit Hülfe der Wärme in concentrirter Salpetersäure auf und verwandelt sich in schwefelsaures Platinoxyd. Es besteht aus 1 Atom Platin und 2 At. Schwefel, $\ddot{P}t$, sein At. wiegt 1635,829, und es enthält 75,41 Proc. Platin und 24,59 Schwefel.

Phosphorplatin. Mit Phosphor verbindet sich das Platin leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platintiegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und zufällig Kohle hineinfällt. Das Phosphorplatin ist silberweiss, hart, krystallinisch im Bruch und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, dass man Platin mit Phosphor im Maximum verbunden erhalte, wenn Platinsalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und dass man dieselbe Verbindung im Minimum bekomme, wenn das Platin als Pulver, mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Falle würde es 30, und im letzteren 17,5 Proc. Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden. Er glaubt gefunden zu haben, dass die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatins cubisch sei. Pelletier schlug vor, bei der Bearbeitung des Platins den Phosphor in der Art anzuwenden, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

Borplatin. Borplatin soll, nach Collet Descotils, erhalten werden, wenn Platin mit Borax und Kohle zusammengeschmolzen wird. Die Verbindung ist hart, spröde und etwas krystallinisch, und giebt beim Auflösen in Königswasser Borsäure.

Kieselplatin. Man glaubte eine Zeit lang, nach Collet Descotils's Angabe, Platin könne sich mit Kohlenstoff verbinden und werde dadurch leichter schmelzbar. Er fand,

dass es bis 3 Proc. Kohlenstoff enthalten könne. Aber Boussingault hat gezeigt, dass es nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Kiesel verbundenes Platin sei. Collet Descotils's Angabe veranlasste mich, den Versuch zu machen, geschmeidiges Platin dadurch darzustellen, dass ich es, mit Kohlenpulver gemengt, schmolz, und die Kohle nachher in offener Luft zu verbrennen versuchte, nach demselben Princip, wie man geschmeidiges Eisen darstellt; diess gelang jedoch nicht. Das Platin wurde zwar zum Schmelzen gebracht, aber es ward nie geschmeidig. Es hatte ein spec. Gewicht von 18,3, war sehr hart und körnig. Boussingault hatte 17,7 eigenth. Gewicht gefunden. Seine Angabe veranlasste mich darauf, das vermeintliche Kohlenplatin zu untersuchen, und ich fand dann, dass es in hohem Grade mit Kiesel verbunden war, so dass es sich bei der Auflösung in Königswasser bald mit einer so dicken Rinde von Kieselsäure bedeckte, dass die Auflösung davon gehemmt wurde. Es hatte diesen Kiesel aus der Asche der zugesetzten Kohle und aus dem Tiegel aufgenommen. Was man also bisher für Kohlenplatin hielt, ist in der That Kieselplatin gewesen, und nach Boussingault kann man Platin mit kieselfreier Kohle nicht zum Schmelzen bringen. Dass es aber doch ein Kohlenplatin gebe, sieht man öfters zu seinem Missvergnügen bei chemischen Versuchen, wenn man Platintiegel in der Flamme der Weingeistlampe erhitzt, und sie so tief in die Flamme einsetzt, dass sie sich mit Russ bedecken. Dieser Russ ist Kohlenplatin, welches nach Verbrennung der Kohle ein aufgelockertes Platin von dunkelgrauer Farbe zurücklässt, welches man wegscheuern muss.

Platinlegirungen. Das Platin verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. In richtigen Proportionen damit gemengt, verbindet es sich mit mehreren derselben mit einer oft sehr intensiven Feuererscheinung. Fox fand, dass bei Zusammenschmelzung von Platin mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei die Masse sich zum völligen Glühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platin zusammengerollt und in dem einen Ende zum Glühen gebracht, so erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so dass sie umhergeworfen wird.

Das Platin hat grosse Verwandtschaft zum *Kalium*, welches

welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, so werden, wie oben erwähnt ist, kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platin mit Wasserstoff sind.

Platin, so wie es durch Zersetzung des Platinsalmiaks erhalten wird, verbindet sich mit *Arsenik* unter Feuererscheinung und schmilzt. Von 1 Th. Platin, mit 1 Th. Arsenik zusammengeschmolzen, erhält man $1\frac{1}{3}$ Th. Arsenikplatin.

Mit *Molybdän* giebt das Platin, zu gleichen Theilen, eine hellgraue, spröde, metallglänzende und im Bruche dichte Masse. 1 Th. Platin mit 4 Th. Molybdän wird blaugrau, hart, spröde und körnig im Bruche.

Mit *Wolfram* erhält man eine spröde, graue Metallmasse.

Mit *Antimon* giebt Platin eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der grösste Theil des Antimons im Feuer weggebrannt werden kann. Fox hat vorgeschlagen, das Platin dadurch in dichten Zustand zu bringen, dass man es mit Antimon zusammenschmilzt, dieses letztere alsdann, wie beim Golde erwähnt wurde, durch Rösten wieder austreibt, und die zurückbleibende Platinmasse zusammenschmiedet.

Die Legirung von Platin mit *Iridium* ist vollkommen geschmeidig, wenn die Menge des letzteren höchstens nur einige Procent beträgt; dieses Gemisch ist viel härter, als das reine Platin, und widersteht viel besser der Wirkung des Feuers und der Reagentien. Es eignet sich ganz vorzüglich zu chemischen Geräthschaften. Ein grösserer Iridium-Gehalt macht das Platin brüchig, so, dass es bei der Bearbeitung mit dem Hammer reisst, und eine Legirung aus gleichen Theilen der Metalle ist ganz spröde, lässt sich aber zu einer Masse zusammenschweissen.

Mit *Zink* schmilzt das Platin zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemische zusammen, welches so spröde ist, dass es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden.

Zinn giebt mit Platin ein hartes, sprödes und grobkör-

niges Gemisch. Ein geringer Zusatz von Platin ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern.

Platin verbindet sich sehr leicht mit dem *Blei;* man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platintiegel zu giessen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf.

Mit *Wismuth* kann es auch zusammengeschmolzen werden; durch Saigerung kann man einen Theil des Wismuths wieder abscheiden.

Mit *Kupfer* verbindet sich das Platin leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $\frac{1}{26}$ Platin giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Das Gemisch ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Nach einer Angabe von Clarke geben gleiche Theile Kupfer und Platin ein goldgelbes, geschmeidiges Gemisch. Von 7 Th. Platin, 16 Th. Kupfer und 1 Th. Zink erhielt Cooper ein goldgelbes Metallgemisch (S. bei Zink).

Mit gleichen Theilen *Nickel* giebt Platin eine schmelzbare, blassgelbe Legirung, welche starke Politur annimmt und die Eigenschaft des Nickels, dem Magnete zu folgen, beibehält. Mit *Kobalt* giebt es ebenfalls eine schmelzbare Verbindung.

Das geschmiedete Platin wird nicht von *Quecksilber* angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Ammonium-Doppelsalzes zurückbleibende verbindet sich bei einer etwas erhöheten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgam ist butterähnlich, zähe und wird allmählig härter.

Mit *Silber* schmilzt das Platin zu einem schwerflüssigen Gemische, das die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und durch Saigerung zum Theil zersetzt werden kann. Ein geringer Zusatz von Platin giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 Proc. macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weissen Farbe. Wenn die Einmischung von Platin mehr als 5 Proc. ausmacht, so treibt das Silber bei der Cupellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platin und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, so ist Platin immer in der Auflösung in dem Grade

enthalten, dass man diese Eigenschaft benutzen kann, um platinhaltiges Gold zu scheiden; man schmilzt es mit Silber zusammen, worauf sich das Platin mit dem Silber in Salpetersäure auflöst.

Die Unveränderlichkeit des Platins im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den meisten Säuren, seine Eigenschaft, in geschmiedetem Zustande nicht vom Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, machen es vor anderen Metallen zu Kochgefässen und zu verschiedenen chemischen Geräthschaften, besonders zu Tiegeln, anwendbar. Es ist etwas theuer, jedoch weit weniger als Gold, und kommt im verarbeiteten Zustande ungefähr dem Werthe von $4\frac{1}{2}$mal so viel 14löthigem Silber gleich. Wenn man in Platingefässen arbeitet, muss man, um sie unbeschädigt zu erhalten, Folgendes beachten: *a*) dass man Mischungen, die Chlor entwickeln können, nicht darin behandelt; *b*) dass man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsstufe bilden; *c*) dass man darin keine solche Mischungen glüht, worin ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn die Metalle verbinden sich dann mit dem Platin, und wenn sie mit Säuren ausgezogen werden, folgt das Platin mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; *d*) dass man beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weissglühen kommen lässt, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem weissglühenden Platin, metallische Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obschon das fremde Metall, durch abwechselndes gelindes Glühen und Behandlung mit Säuren, ausgezogen werden kann, so hat doch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine solche Porosität, dass man ihn als verdorben ansehen kann; *e*) dass man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen lässt, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinschaftliche Einwir-

kung der Asche und der Kohlen, mehr und mehr mit Kiesel verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre im Gebrauch gewesen ist, fängt er an, spröde zu werden, und bekommt Risse.

Risse in Platintiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht zu stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in's Platin hinein, und der Riss öffnet sich leicht wieder. Um Risse und Löcher auszubessern, kann man, nach dem Vorschlage von Marx, die Eigenschaft des Platins, zu schweissen, benutzen. Man nagelt über den Riss oder das Loch einen kleinen Platinstreifen, nachdem man die Oberfläche sowohl des letzteren als des Tiegels wohl gereinigt hat, erhitzt dann den Tiegel bis zum Weissglühen und hämmert die Stelle gelinde, jedoch so, dass keine Formveränderung entsteht. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Platinstreifen vollkommen festgeschweisst.

Das meiste Platin wird zu den grossen Destillationsgefässen, in welchen in den Schwefelsäure-Fabriken die Schwefelsäure concentrirt wird, so wie zu grossen Auflösungsgefässen bei einer Art der Silberscheidung verarbeitet. In Russland wird daraus eine courante Münze geprägt. Auch hat man angefangen, kupferne Kochgefässe mit Platin zu plattiren. Cooper hat gezeigt, dass der Niederschlag, den man aus einer Platinauflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimation des mitgefällten Quecksilberchlorürs, mit gewöhnlichem Strass oder Fluss das reinste schwarze Email giebt. Der Platinschwamm wird jetzt ziemlich allgemein bei den Wasserstoffgas-Zündmaschinen zum Anzünden des Gases gebraucht. Damit er sein Zündvermögen behalte, muss er gut vor Staub und gewissen Ausdünstungen, namentlich Ammoniakdämpfen, verwahrt werden, indem er dadurch sehr bald seine zündende Kraft verliert, die endlich nur für einige Stunden durch Glühen wieder herzustellen ist.

5. Palladium.

Das Palladium ist in geringer Menge im Platinerz enthalten; sie variirt zwischen $\frac{1}{3}$ und 1 Proc. In fast reinem, gediegenen Zustand, in besonderen kleinen Körnern von

faseriger, anscheinend auseinanderlaufender Textur, ist es von Wollaston in einem brasilianischen Platinsande gefunden worden. Zinken und E. Bennecke haben dasselbe in Begleitung von gediegenem Gold und Selenblei neuerlich bei Tilkerode auf dem Harz entdeckt.

Das Palladium ist im J. 1803 von Wollaston entdeckt worden, welcher, ohne seinen Namen zu nennen, eine gewisse Quantität davon dem Mineralienhändler Forster zu London zum Verkauf übergab. Man hatte verschiedene Muthmassungen über die Natur und den Ursprung des neuen Körpers; indessen schien man ziemlich allgemein anzunehmen, dass das neue Metall eigentlich ein Produkt der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sei, Platin mit Hülfe des Quecksilbers zu bearbeiten. Chenevix erklärte, er habe Palladium künstlich dargestellt, dadurch, dass er die gemischten Auflösungen von Quecksilber und Platin mit schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt und den Niederschlag geschmolzen habe. Allein seine Methode gelang keinem Anderen, und es ist nachher bekannt geworden, dass er bei dem Schmelzen der Niederschläge Kohlenpulver und Borax angewendet hatte, und dass das, was er für Palladium hielt, nichts Anderes als eine Verbindung von Platin mit Kiesel und Bor war. Endlich gab Wollaston folgende Darstellungs-Methode dieses bis dahin problematisch gewesenen Metalles an: Man löst Platinerz in Königswasser auf, dampft von der Auflösung alle freie Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und mischt alsdann so lange von einer Auflösung von Quecksilbercyanid hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Zuweilen fällt anfangs nichts nieder und der Niederschlag bildet sich erst nach einiger Zeit. Hierdurch wird das Palladium allein niedergeschlagen, denn die Verbindungen der übrigen Metalle zersetzen sich mit dem Quecksilbersalz nicht. Der Niederschlag, welcher blassgelbes Cyanpalladium ist, giebt bei starker Glühhitze reines metallisches Palladium. Auf diese Weise erhält man aus dem Platinsande ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Palladium.

Um aus der Auflösung des Platinerzes, aus welcher der grösste Theil des Platins durch Chlorkalium oder Salmiak gefällt worden ist (pag. 228), das Palladium zu erhalten, verfährt man folgendermaassen: Nachdem man diese Flüssig-

keit durch Zumischung von Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, stellt man reines Eisen oder Zink hinein, wodurch alle aufgelösten Metalle niedergeschlagen werden, und Eisen dafür aufgelöst wird. Die gefällten Metalle digerirt man mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht sie alsdann gut aus, und löst sie in Königswasser auf. Diese Auflösung enthält nun Platin, Iridium, Rhodium, Palladium und Kupfer. Man neutralisirt sie so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron und giesst dann eine Auflösung von Quecksilbercyanid hinzu. Nach einigen Augenblicken bildet sich ein weisslicher Niederschlag von Palladiumcyanür, den man auf dem Filtrum auswäscht. In reinem Zustande ist es farblos, aber auf die eben erwähnte Art erhalten, hat es gewöhnlich einen grünlichen Stich, was von ein wenig mit niedergeschlagenem Kupfer herrührt. Um dieses letztere zu entfernen, welches auch in dem nach Wollaston's Verfahren enthaltenen Niederschlag enthalten ist, verbrennt man das Cyanür, löst das Metall wieder in Königswasser auf, setzt zu der Flüssigkeit $1\frac{1}{2}$mal so viel Chlorkalium, als man Palladium aufgelöst hat, und verdampft zur Trockne, indem man zuletzt ein wenig Königswasser zugiesst. Es bildet sich ein dunkelrothes Doppelsalz von Palladiumchlorid mit Chlorkalium, welches in Alkohol unlöslich ist. Man pulvert es und wäscht es mit Alkohol ab, welcher das Kalium-Kupferchlorid auflöst. Um aus dem zurückbleibenden Doppelsalz das Palladium zu erhalten, setzt man es in einem Porzellantiegel einer heftigen Hitze aus; weniger stark braucht man es zu erhitzen, wenn man es zuvor mit Salmiak vermischt hat.

Das Palladium ist fast eben so strengflüssig, wie das Platin, es lässt sich aber leichter schweissen (siehe Palladiumsulfuret). Im Aeussern hat es die grösste Aehnlichkeit mit dem Platin; es ist sehr geschmeidig. Das spec. Gewicht des geschmolzenen Palladiums ist 11,3, das des gewalzten 11,8. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weissglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es mit bläulicher Farbe an, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen;

jedoch ertheilt es diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetrige Säure verwandelt, und man sieht kein Stickoxydgas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch alsdann die salpetrige Säure zersetzt wird. Von Königswasser wird es leicht aufgelöst. Von einer Auflösung von Jod in Alkohol, welche man auf Palladium eintrocknet, wird dasselbe schwarz; Platin dagegen wird davon nicht angegriffen, wodurch man beide Metalle, wenn sie bereits verarbeitet sind, von einander unterscheiden kann.

Das Atom des Palladiums wiegt 665,899 und wird mit Pd bezeichnet.

Palladiumoxyde. Das Palladium hat zum Sauerstoff grössere Verwandtschaft als das Platin, und bildet zwei isolirt darstellbare Oxyde. Seine Eigenschaft, beim Erhitzen blau anzulaufen, beruht ohne Zweifel ebenfalls auf einer Oxydation; indessen habe ich pulverförmiges Palladium bis zum Blauwerden in Sauerstoffgas erhitzt, ohne aber dabei eine bemerkbare Gewichtszunahme finden zu können. Der blaue Anlauf kann also nur in einer höchst oberflächlichen Oxydation bestehen, zeigt aber doch immer das Vorhandensein eines blauen Palladiumoxyds an.

1. *Palladiumoxydul.* Dieses ist das schon seit längerer Zeit bekannt gewesene Oxyd des Palladiums. Man erhält es, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, und das Salz gelinde glüht. Das Oxyd bleibt als eine schwarze Masse zurück, welche von Säuren sehr schwierig und langsam aufgelöst wird. Man kann es auch erhalten, wenn man ein Palladiumsalz mit kohlensaurem Kali vermischt, und das Gemenge bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Bei nachheriger Auflösung der Salzmasse bleibt das Oxydul rein zurück. Auf nassem Wege erhält man *Palladiumoxydulhydrat*, wenn man ein aufgelöstes Palladiumoxydulsalz durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron zersetzt; unter Entwickelung von Kohlensäuregas schlägt sich das Hydrat mit einer sehr dunklen, bräunlichen Farbe nieder. Bei gelindem Glühen verliert es sein Wasser, und erst bei starker Glühhitze wird es reducirt. Durch kaustisches Alkali lässt es sich nicht darstellen; der

dadurch bewirkte Niederschlag ist ein basisches Salz, welches sich in überschüssigem Alkali zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Es ist sehr schwierig, das Palladium durch Glühen mit Kalihydrat und Salpeter zu oxydiren; das sich bildende Oxyd ist nicht zum Maximum oxydirt, sondern ist Oxydul. Es ist bis jetzt nicht gelungen, ein Palladiumsesquioxydul hervorzubringen. Das Palladiumoxydul besteht aus 1 Atom Palladium und 1 At. Sauerstoff, Pd, sein Atom wiegt 765,899, und es enthält 86,94 Proc. Palladium und 13,06 Sauerstoff.

2. *Palladiumoxyd.* Um es darzustellen, giesst man auf trocknes Kalium-Palladiumchlorid (denn beim Auflösen in Wasser zersetzt sich dieses Salz) eine Auflösung von Kalihydrat oder von kohlensaurem Kali im Ueberschuss, mit der Vorsicht, immer nur eine kleine Menge auf einmal hinzuzufügen und das Gemenge wohl umzurühren. Es scheidet sich dann ein gelblich-brauner Körper ab, der aus Palladiumoxyd, Wasser und Alkali besteht. Giesst man auf einmal überschüssiges Alkali auf das Palladiumsalz, so löst sich Alles auf; die dunkelbraune Auflösung wird aber alsdann gallertartig und setzt den grössten Theil des Oxyds ab. Durch Waschen lässt sich dieser Verbindung das Alkali nicht entziehen, und Säuren lösen zugleich auch das Oxyd auf. Kocht man die alkalische Auflösung des Palladiumchlorids, so schlägt sich alles Palladiumoxyd nieder, und der Niederschlag enthält kein Wasser, aber das Oxyd ist darin mit Alkali verbunden. Nach dem Trocknen ist das Hydrat dunkel gelblichbraun, wie Umbra. Mit kochendem Wasser gewaschen, verliert es einen grossen Theil seines Wassers und wird schwarz. Erhitzt man das trockene Hydrat in Destillationsgefässen, so zersetzt es sich mit solcher Heftigkeit, und das Wasser entwickelt sich so heftig zugleich mit der Hälfte des Sauerstoffs, dass die Masse aus dem Gefässe geschleudert wird. Das wasserfreie Oxyd entwickelt ruhig Sauerstoffgas. Ungeachtet des Kaligehaltes löst sich das Palladiumoxyd nur schwierig in Sauerstoffsäuren auf; die Auflösungen sind gelb. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt es Chlor, während es mit der concentrirten Säure wieder zu Kalium-Palladiumchlorid wird. Das Palladiumoxyd enthält doppelt so viel Sauerstoff als das Oxydul, oder 76,90 Procent Metall

und 23,10 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Palladium und 2 At. Sauerstoff, P̈d, und sein Atom wiegt 865,899.

Palladiumsulfuret. Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweissen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet, wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palladiumoxydul in Verbindung mit Schwefelsäure zu sein scheint, und welches in Chlorwasserstoffsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abgeschieden und das rückständige Metall konnte gehämmert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe. Das Palladiumsulfuret besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Schwefel, P̈d, und sein Atom wiegt 867,064. Es enthält 76,80 Proc. von ersterem und 23,20 Schwefel.

Ob das Palladium ein Bisulfuret habe, ist nicht untersucht. Man würde es erhalten, wenn das Kalium-Palladiumchlorid in kleinen Antheilen in die Auflösung eines Sulfhydrats gebracht würde. Schwefelwasserstoff allein reducirt das Salz zuerst zu Palladiumchlorür unter Absetzung von Schwefel.

Phosphorpalladium. Es ist eine leichtflüssige Verbindung.

Kohlenpalladium. Mit Kohle lässt sich Palladium nicht zusammenschmelzen, obgleich Kohlenstoff eine sehr grosse Verwandtschaft zu diesem Metalle besitzt. Wöhler hat entdeckt, dass, wenn man ein Blech von Palladium in die Flamme einer Weingeistlampe hält oder wenn man es aufrecht in dieselbe stellt, das Metall davon berusst wird, obgleich Alkohol auf andere Körper keinen Russ absetzt. Lässt man das Metall länger in der Flamme, so wachsen auf den Seiten desselben ähnliche warzenartige Kohlenmassen aus, wie sie sich öfters an den Docht brennender Lichter ansetzen. Nimmt man einen solchen kohligen Auswuchs ab und verbrennt ihn, so hinterlässt er ein feines Skelett von Palladium; die Stelle, wo er sass, ist uneben, und das ganze Palladiumblech so mit Kohlenstoff verbunden worden, dass es durchaus nicht

mehr gebogen werden kann, sondern quer abbricht. Nimmt man Palladium in dem porösen Zustand, worin es durch Reduction von Palladiumsalmiak erhalten wird, und legt es glühend auf den Docht einer nicht angezündeten Weingeistlampe, so überzieht es sich bald mit einer, vielmal sein Volumen übersteigenden, Kohlenmasse, welche, so lange man sie liegen lässt, fortfährt zu glühen und Dämpfe von brenzlicher Essigsäure zu entwickeln. Diese ganze Kohlenmasse enthält Palladium, und wenn man, selbst auch von ihrer äussersten Oberfläche, etwas verbrennt, so bleibt nach dem Verbrennen Palladium zurück. Diese Eigenschaft, Kohle aus der Flamme zu fällen und sich damit zu verbinden, ist dem Palladium wie dem Iridium eigenthümlich. In weit schwächerem Grade zeigt sie sich bei Platin und Eisen.

Palladiumlegirungen. Mit *Arsenik*, *Eisen*, *Wismuth*, *Blei*, *Zinn*, *Kupfer*, *Silber*, *Platin* und *Gold*, giebt es meistens spröde Legirungen. Mit *Nickel* giebt es ein dehnbares Gemisch. Mit *Quecksilber* giebt es ein flüssiges Amalgam, wenn viel Quecksilber mit einer Palladiumauflösung geschüttelt wird; aber wenn überschüssiges Palladium von Quecksilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 48,7 Th. Quecksilber und 51,3 Th. Palladium besteht, und woraus das Quecksilber nur durch eine lange fortgesetzte Weissglühhitze verjagt werden kann.

Man hat das Palladium auf astronomischen und mathematischen Instrumenten, worauf genaue und feine Theilung nothwendig ist, anzuwenden vorgeschlagen. Man muss sich dazu, um besser sehen zu können, eines weissen Metalles bedienen, und obgleich das Silber in diesem Falle hinsichtlich der Farbe nichts zu wünschen übrig lässt, so läuft es doch mit der Zeit von schwefelhaltigen Ausdünstungen in der Luft an, und wird zuerst gelb und dann schwarz. Diess geschieht nicht mit Palladium, welches auch mit allem Vortheil zu dem getheilten Kreisbogen auf dem berühmten Mural-Kreise auf dem Observatorium zu Greenwich in England benutzt worden ist.

6. Rhodium.

Dieses Metall ist 1803 von Wollaston entdeckt worden. Es ist im Platinerz enthalten; in dem aus Brasilien fand

Wollaston $\frac{4}{10}$ Procent. Das Platinerz aus Antioquia in Columbien, namentlich das von Barbacoas, enthält etwas mehr als 3 Procent davon.

Ich habe beim Palladium angeführt, dass dieses Metall aus der gemischten Auflösung der anderen, im Platinerz enthaltenen Metalle durch Quecksilbercyanid gefällt wird. Diese so gefällte Flüssigkeit versetzt man mit etwas Chlorwasserstoffsäure und verdunstet sie zur Trockne. Die letztere Säure treibt dabei die Cyanwasserstoffsäure aus dem überschüssig zugesetzten Quecksilbercyanid aus und verwandelt es in Chlorid. Die eingetrocknete Salzmasse wird sehr fein gepulvert und mit Alkohol von 0,837 ausgewaschen. Dieser löst die Natrium-Doppelchlorüre von Platin, Iridium, Kupfer und Quecksilber auf, und lässt das Natrium-Rhodiumchlorid als ein schön dunkelrothes Pulver zurück. Nachdem man dieses Salz mit Alkohol gewaschen hat, setzt man es einer heftigen Glühhitze aus, wodurch das Rhodium reducirt wird und nach dem Auslaugen des Salzes weiss und zusammengesintert zurückbleibt. Die beste Methode aber, daraus das Rhodium zu reduciren, ist die, dass man das Doppelsalz in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt und das Chlornatrium alsdann mit Wasser auszieht.

Es giebt noch eine andere Art, wie man das Rhodium von den in jener Salzmasse enthaltenen anderen Metallen trennen kann, die zwar der eben angeführten nicht vorzuziehen ist, deren Anwendung aber doch in manchen Fällen Vorzüge darbieten kann. Man vermischt das trockne Salz mit seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht kohlensaurem Kali und glüht das Gemenge. Die Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Metalloxyde ungelöst lässt. Das Kupferoxyd zieht man daraus mit Chlorwasserstoffsäure aus. Das übrigbleibende Oxydgemenge wird innig mit seinem 5fachen Gewicht wasserfreiem, zweifach-schwefelsauren Kali gemengt und geschmolzen. Man erhält diese Masse in einem wohlbedeckten Platintiegel so lange in glühendem Fluss, bis man beim Oeffnen des Tiegels bemerkt, dass sie erstarren will. Das Rhodiumoxyd löst sich in dem sauren Salz auf (was auch eben so gut, wenn nicht besser geschieht, wenn die Oxyde vorher reducirt worden sind). Die Salzmasse wird hierauf mit kochendem Wasser behandelt, der Rückstand von Neuem mit

saurem Kalisalz geschmolzen, und diess so oft wiederholt, als sich das Salz beim Schmelzen noch färbt. In die sauren Auflösungen giesst man kohlensaures Kali im Ueberschuss, verdampft zur Trockne und glüht die Salzmasse. Mit Wasser zieht man aus dieser nachher das Salz aus, und das zurückbleibende Rhodiumoxyd reducirt man für sich durch Weissglühen oder durch Glühen in Wasserstoffgas.

Im Ansehen hat das Rhodium grosse Aehnlichkeit mit dem Platin. Es ist so strengflüssig, dass es in den Schmelzöfen nicht geschmolzen werden kann. Da es nicht schweissbar ist, so ist es nur dadurch in zusammenhängendem Zustande zu erhalten, dass man geschmolzenes Schwefel- oder Arsenik-Rhodium in einem offnen Gefässe bis zum Weissglühen erhitzt, bis Schwefel oder Arsenik vollständig verflüchtigt sind. Man erhält es hierdurch in einer ganzen, etwas blasigen Masse von silberweisser Farbe. Nach Wollaston ist sein spec. Gewicht ungefähr 11. Es ist spröde, sehr hart und leicht pulverisirbar. Auf nassem Wege wird es von keiner Säure aufgelöst; hat man es aber mit gewissen Metallen, z. B. Platin, Kupfer, Wismuth oder Blei, zusammengeschmolzen, und behandelt eine solche Legirung mit Königswasser, so löst es sich zugleich mit dem anderen Metalle auf. Aber mit Gold oder Silber legirt, löst es sich nicht bei Auflösung des anderen Metalles auf. Um es aufgelöst zu erhalten, vermischt man es als feines Pulver mit Chlorkalium oder Chlornatrium, und erhitzt das Gemenge bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas. Es bildet sich dadurch ein in Wasser sehr lösliches Doppelsalz. Die Rhodium-Auflösungen haben eine schön rothe Farbe, und daher der Name des Metalls. Auf trocknem Wege löst es sich, wie wir bereits sahen, in zweifach-schwefelsaurem Kali auf, und dabei entwickelt sich schweflige Säure.

Das Atom des Rhodiums, R, wiegt 651,387. Seine Verbindungen geht es meist zu einem Doppelatom, $\dot{R}$, ein, welches 1302,774 wiegt.

Rhodiumoxyde. Das Rhodium hat zum Sauerstoff viel grössere Verwandtschaft, als die vorhergehenden Metalle dieser Abtheilung. Es lässt sich schon durch Erhitzen an der Luft oxydiren, besonders wenn es als feines Pulver in offnen Gefässen einer vollen Rothglühhitze ausgesetzt wird. Es

scheint zwei Oxyde zu haben, ein Oxydul und ein Oxyd, von denen das erstere noch nicht isolirt dargestellt worden ist, wesshalb ich nur das Oxyd beschreiben kann.

Rhodiumoxyd. Man kann es auf trocknem und auf nassem Wege erhalten; auf ersterem, wenn man in einem Silbertiegel Rhodiumpulver mit kaustischem Kali und etwas Salpeter bis zum Glühen erhitzt. Indem sich das Metall oxydirt, schwillt es auf und wird kaffeebraun; diess ist nun eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali. Durch Wasser nimmt man den Ueberschuss von Kali und Salpeter weg, wäscht das Oxyd gut aus und digerirt es mit Chlorwasserstoffsäure. Anfangs entwickelt es damit ein wenig Chlor, was von einem Rückhalt von Salpetersäure herzurühren scheint, und in dem Maasse, als die Säure das Kali auszieht, verändert das Oxyd sein Ansehen Durch anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser erleidet es dieselbe Veränderung. Die so erhaltene Substanz ist *Rhodiumoxydhydrat;* es hat eine grünlich-graue Farbe, und ist in Säuren unlöslich.

Aus dem Kalium- oder Natrium-Rhodiumchlorid erhält man das Oxydhydrat dadurch, dass man in die Auflösung eines dieser Salze einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron giesst und das Gemisch abdampft. Die Flüssigkeit trübt sich nicht augenblicklich, aber während des Abdampfens gelatinirt nach und nach die ganze Masse. Man nimmt das Hydrat auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Seine Farbe ist schmuzig grünlich-grau mit einem Stich in's Gelbe. Die Flüssigkeit behält zuweilen ein wenig Oxyd aufgelöst und ist dann grünlich gefärbt. Das so dargestellte Hydrat enthält Alkali, welches durch Wasser nicht ausziehbar ist. Säuren lösen allmählig mit diesem Alkali das Hydrat auf, färben sich gelb und bilden Doppelsalze. Auch die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist gelb, und bekommt erst durch starke Concentration oder nach dem Eintrocknen die rothe Farbe des Doppelchlorürs.

Diese charakteristischen Verschiedenheiten zwischen schön rothen und rein gelben Verbindungen desselben Oxyds mit denselben Körpern scheinen beim Rhodiumoxyd zwei isomerische Zustände anzuzeigen, von welchen der gelbe durch Einwirkung von Alkali, namentlich von Ammoniak, hervorgebracht wird; denn versetzt man die Auflösung eines Rhodiumsalzes

mit überschüssigem Ammoniak, so schlägt sich anfangs nichts nieder, aber die Farbe der Auflösung wird allmählig blasser und zuletzt blassgelb, während sich ein schön citrongelber Niederschlag bildet. Dieser ist eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Ammoniak und Wasser. Die gelbe Auflösung enthält ein basisches Salz. Nach dem Trocknen ist das Rhodiumoxyd-Ammoniak blassgelb und pulverförmig; beim Erhitzen in einer Retorte giebt es ohne Decrepitation Wasser und Stickgas und hinterlässt metallisches Rhodium. Säuren wirken auf diese Verbindung eben so wie auf das Rhodiumoxyd-Kali.

Mit den Säuren bildet das Rhodiumoxyd Salze, deren Auflösungen gelb oder bräunlich gelb sind. Es enthält 81,28 Procent Metall und 18,72 Sauerstoff; es besteht aus 2 Atomen Metall und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{R}$, und sein Atom wiegt 1602,774. Das Hydrat enthält 6,6 Procent Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem des Oxyds ist, d. h. es besteht aus 1 At. Wasser und 1 At. Oxyd, $\dot{H}\ddot{R}$.

Das Rhodiumoxyd verbindet sich in mehreren Proportionen mit dem Rhodiumoxydul. Wenn man pulverförmiges Rhodium an der Luft glüht, so vermehrt sich sein Gewicht sehr rasch um $15\frac{1}{3}$ Proc.; es verwandelt sich dabei in ein schwarzes Pulver, welches Rhodiumoxydul zu sein scheint. Erhitzt man es weiter, so nimmt es noch mehr an Gewicht zu, aber langsam, bis es eine Gewichtszunahme von 18,4 Proc. erreicht hat, welche Grenze es nicht übersteigt. Wenn die Zusammensetzung des Rhodiumoxyduls so ist, wie ich eben anführte, so verhält sich sein Sauerstoffgehalt zu dem des Oxyds wie 2:3, und alsdann ist das durch Glühen des Metalls gebildete Oxyd eine Verbindung von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd in einer solchen Proportion, dass beide gleich viel Sauerstoff enthalten. Kann die Zusammensetzung des Oxyduls mit $\dot{R}$ ausgedrückt werden, so ist das zusammengesetzte Oxyd $\dot{R}^3\ddot{R}$. Es ist im Allgemeinen nicht selten der Fall, dass sich die Metalle durch Glühen an der Luft in bestimmt proportionirte Verbindungen von zwei Oxyden unter einander verwandeln. Bei der chemischen Geschichte des Eisens werde ich ein Näheres über diese Art von Verbindungen anführen.

Wenn man ein Gemenge von einem Rhodium-Doppel-

chlorür und trocknem kohlensauren Kali erhitzt, so verliert das Kali die Kohlensäure und einen Theil seines Sauerstoffs, ohne dass sich Rhodium reducirt; aber es bilden sich Verbindungen von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd.

Zersetzt man vermittelst einer kochenden Lösung von Kalihydrat das in Wasser unlösliche, rosenfarbige Chlorrhodium (erhalten durch Erhitzen von Rhodiumpulver in Chlorgas), so bildet sich noch eine andere Verbindung von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd. Sie ist eine gallertartige, wasserhaltige Masse, deren Farbe aus Gelb, Braun und Grau zusammengesetzt ist. Chlorwasserstoffsäure löst daraus Rhodiumoxyd auf und lässt Rhodiumchlorür ungelöst zurück. In diesem Doppeloxyd enthalten beide Oxyde gleich viel Rhodium, aber das Rhodiumoxyd darin enthält $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff, als das Rhodiumoxydul; seine Zusammensetzung ist also $\dot{R}^2\ddot{R}$.

Die bis jetzt bekannten Rhodium-Verbindungen sind nicht isomorph mit denen des Platins; allein das Platin bildet auch keine einzige Verbindung, welche jenen entsprechend oder proportional wäre. Es wäre demnach dennoch möglich, dass Platin und Rhodium zu einer und derselben Reihe isomorpher Körper gehörten. Das Rhodiumoxyd müsste eigentlich Rhodiumsesquioxydul genannt werden; dabei ist es aber auffallend, wie sehr dieses Oxyd und die ihm entsprechenden Chlorverbindungen den Sesquioxyden und den Sesquichloriden von Osmium und Iridium gleichen. Wäre auf der anderen Seite das Rhodiumoxyd proportional diesen Verbindungen, so wäre es sonderbar, dass nicht die niedrigeren Verbindungsstufen hervorgebracht werden könnten.

Schwefelrhodium. Es kann sowohl auf dem trocknen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trocknen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiedesse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das Doppelsalz von Rhodiumchlorid und Chlorammonium mit Schwefel erhitzt wird. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel. Wollaston bediente sich des Schwefelrhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu er-

halten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit der Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalls mischt, wovon es anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatin.

Rhodiumlegirungen. Rhodium schmilzt mit *Arsenik* zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und lässt das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, dass aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können. Mit 3 bis 6 Th. *Silber* oder *Gold* geschmolzen, ändert es nicht besonders das äussere Ansehen dieser Metalle. Sie werden aber strengflüssiger und setzen, während des Erkaltens, Rhodiumoxyd auf ihre Oberfläche ab. Man hat das Rhodium, in sehr geringer Menge dem Stahle zugesetzt, zur Verbesserung seiner Eigenschaften anwendbar gefunden (S. Eisen), und Wollaston hat es wegen seiner Härte und seiner Unveränderlichkeit auf nassem Wege zu metallischen Schreibfedern angewandt. Diese Schreibfedern werden aus zwei elastischen Lamellen von Silber oder Elektrum gemacht, welche mit der einen schmalen Seitenkante zusammengelegt und so weit zusammengelöthet werden, dass nur die nöthige Länge des Spalts übrig bleibt. Sie werden dann zugespitzt, und auf die Spitze einer jeden Lamelle wird ein kleines Knöpfchen von Rhodium gesetzt, welches dann die schnelle Abnutzung verhindert, der die Schreibfedern von edlen Metallen unterworfen sind, und wodurch sie bald unbrauchbar werden.

7. Silber. (*Argentum.*)

Das Silber kommt in ziemlich reinem Zustande gediegen und in Würfeln, regulären Octaëdern und den meisten davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor; ferner in Verbindung mit

mit Gold, Quecksilber, Antimon, Tellur oder Arsenik; am gewöhnlichsten aber als Schwefelsilber, entweder für sich, oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelkupfer, Schwefelantimon und Schwefelblei. Selten findet es sich als Chlorsilber.

Die Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen ist verschieden, und richtet sich nach ihrer Zusammensetzung. Ein grosser Theil des Silbers wird aus dem Bleiglanz (Schwefelblei) gewonnen, da dieser fast immer eine gewisse Menge Schwefelsilber eingemengt enthält. Dieser Silbergehalt geht selten über 16 Loth auf den Centner, gewöhnlich beträgt er nur zwischen 2 und 6 Loth.

Bei der Gewinnung des Silbers aus dem Bleiglanz werden die Erze gepocht und durch Waschen mit Wasser von der leichteren Gangart befreit. Nach dem Trocknen wird das Erz geröstet, wobei der Schwefel grossentheils verbrennt, und die geröstete Masse alsdann mit Kohle geschmolzen. Hierdurch wird ausser der Schlacke silberhaltiges Blei gebildet, welches sich unten im Ofen ansammelt. Dieses Blei wird nachher auf dem sogenannten Treibheerde, einer Art sehr flachen, schüsselförmigen Flammofens, der aus ausgelaugter Holzasche gemacht wird, geschmolzen, während beständig aus den Düsen zweier Blasebälge Luft auf die Oberfläche des schmelzenden Metalls geblasen wird. Hierdurch wird das Blei oxydirt, es bildet sich zuerst eine Rinde von schwerflüssigem Oxyd darauf, die einige Male abgezogen wird; alsdann aber entsteht flüssig bleibendes Bleioxyd, die sogenannte Bleiglätte, die, von der Gebläseluft hingetrieben, durch eine an der Seite des Heerdes angebrachte Vertiefung abfliesst; ein Arbeiter ist dabei beständig beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd wegzuschaffen und dem geschmolzenen Ablauf zu geben, weil die Operation unterbrochen wird, sobald sich die Oberfläche des Metalls mit Oxyd bedeckt. Bei diesem Verfahren oxydirt sich nicht allein das Blei, sondern es oxydiren sich zugleich auch andere darin enthaltene, leicht oxydirbare Metalle, namentlich etwas Kupfer, Eisen und Zink, welche als Oxyde mit dem Blei weggehen, so dass zuletzt das Silber fast rein zurückbleibt. Zur letzten Reinigung muss dasselbe aber nochmals auf dem sogenannten Test umgeschmolzen (fein gebrannt) werden. Der Test ist

ein Treibheerd in kleinerem Maassstabe, vergleichbar einer grossen Schüssel mit dickem Boden und sehr flacher Vertiefung, und ist aus gesiebter und ausgelaugter Holzasche, überzogen mit einer Lage von Knochenasche, angefertigt und in eine eiserne Form eingesetzt. Das Silber wird darauf bei stärkerer Hitze geschmolzen, da es nun schwerflüssiger geworden ist, und alle gebildete Bleiglätte wird nun von der Masse des Tests eingesogen. Im Augenblick, wo die letzten Antheile von Blei oxydirt werden, zeigen sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Silbers die Farben des Regenbogens, und darauf wird es mit einem Male klar und spiegelglänzend; man nennt diess das Blicken des Silbers.

Aus anderen Silbererzen, die wenig oder kein Blei enthalten, wird das Silber durch einen ganz anderen Prozess, durch die sogenannte Amalgamation, gewonnen, welche in Südamerika und bei Freiberg in Sachsen in Anwendung gebracht wird. Nachdem man den Silbergehalt der Erze, die ausserdem Schwefel, Antimon, Wismuth, Arsenik, Schwefelkupfer, Schwefeleisen etc. enthalten können, geprüft hat, werden Erze von ungleichem Silbergehalt in solchem Verhältniss zusammengemengt, dass das Ganze einen Gehalt von $7\frac{1}{2}$ bis 8 Loth Silber auf den Centner erhält. Enthält es nicht Schwefelmetalle genug, so muss ihm noch Schwefelkies zugesetzt werden. Diesem Erzgemenge werden nun gegen 10 Procent Kochsalz zugesetzt. Alsdann wird die Masse unter stetem Durchrühren in einem Flammofen geröstet. Hierbei bilden sich nun schwefelsaure Metalloxyde, die sich mit dem Kochsalz in der Art zersetzen, dass sich Chlormetalle, nanamentlich Chlorsilber, und schwefelsaures Natron bilden. Nach beendigter Röstung wird die braun gewordene Masse unter Mühlsteinen zu feinem Mehl gemahlen, und dieses alsdann in Fässer gefüllt und darin mit Wasser und Eisenstücken gemengt. Nachdem es durch Bewegen der Fässer mit dem Wasser zu einem gleichförmigen Brei geworden ist, wird eine gewisse Menge Quecksilber hinzugelassen, und das Ganze nun 16 Stunden lang durch Umdrehen der um ihre Axe sich horizontal drehenden Fässer durcheinander bewegt. Bei dieser Operation wird das Chlorsilber vom Eisen reducirt und das reducirte Silber vom Quecksilber aufgenommen oder amalgamirt. Dieses wird aus den Fässern abge-

lassen, und indem man es durch einen zwilchenen Sack laufen lässt, bleibt auf diesem eine nicht mehr flüssige, steife Verbindung von Silber mit Quecksilber, sogenanntes Amalgam, zurück, und das freie Quecksilber läuft ab. Nachdem das Amalgam durch Pressen noch mehr von freiem Quecksilber befreit ist, wird es in einer eigenthümlich eingerichteten Vorrichtung der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber verflüchtigt und in Wasser aufgesammelt wird, und das Silber in Gestalt eines porösen Kuchens zurückbleibt. — Dieser ganze Amalgamationsprozess, so verwickelt er scheint, ist zu Freiberg zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, dass im Jahre nicht $\frac{1}{2}$ Proc. Quecksilber verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Das im Grossen gewonnene Silber ist ziemlich rein, es kann jedoch nicht chemisch rein genannt werden. Vollkommen reines Silber erhält man auf folgende Art: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei Chlorsilber nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Um das Silber daraus zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Kohlensäuregas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche unmittelbar mengt, und sie darauf mit einander zusammenschmilzt, so entsteht im Gemenge während der Zersetzung ein Aufbrausen, und man verliert dadurch viel Silber, dass es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdiess kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen. Um diesen Uebelständen vorzubeugen, befolgt Gay-Lussac ein anderes Verfahren. Er vermischt sehr innig 100 Th. Chlorsilber mit 70,4 Th. Kreide und 4,2 Th. Kohlenpulver, füllt damit einen Tiegel bis zu $\frac{2}{3}$ an und glüht.

In dem Grade, als dabei die Masse zusammensinkt, wird noch mehr nachgegeben, und der Tiegel zuletzt bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt. Da hier die Zersetzung in einer noch ungeschmolzenen Masse geschieht, so entsteht kein Spritzen. Mohr vermischt das Chlorsilber mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Colophonium und erhitzt es in einem Tiegel. Der Wasserstoff des Harzes reducirt das Silber unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, welche die Flamme des brennenden Gases grün färbt. Sobald diese aufhört, wird Borax zugesetzt und die Masse geschmolzen.

Auch auf nassem Wege kann das Silber leicht reducirt werden; am besten so, dass man Chlorsilber in einer Porzellanschale schmilzt, nach dem Erkalten mit Wasser übergiesst, zu dem man etwas Chlorwasserstoffsäure setzt, und auf das Chlorsilber alsdann ein Stück Eisen, vom Gewicht des letzteren, legt. Nach 12 Stunden ist das meiste Eisen in aufgelöstes Chlorür verwandelt und das Silber reducirt, so dass es in einer zusammenhängenden Masse von der Schale abgenommen werden kann. Es wird in kleinere Stücke zerbrochen, zwischen den Fingern zerrieben, und zuerst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser und darauf mit reinem Wasser wiederholt ausgekocht, so lange dieses die Eigenschaft behält, durch rothes Cyaneisenkalium gebläut zu werden. In dieser Gestalt braucht man das Silber häufig zu chemischen Untersuchungen. Sonst pflegt man auch eine Auflösung von Silber in Salpetersäure durch metallisches Kupfer niederzuschlagen, wodurch man es als noch feineres Pulver erhält; allein dieses ist dann stets kupferhaltig. — Das pulverförmige Silber ist hellgrau, ohne Metallglanz, bekommt diesen aber durch Reiben.

Reines und geschmolzenes Silber ist das weisseste aller Metalle und nimmt die schönste Politur an. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer, und nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann zu einem Drathe von 400 Fuss Länge ausgezogen werden. Ein Drath von 0,3 Linie an Durchmesser trägt, nach v. Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe er bricht. Das Silber schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 1061° nach Daniell's Register-Pyrometer, was, auf das Lufthermometer reducirt, + 1023° giebt. Bei einer sehr

hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es in's Kochen und verfliegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, dass polirtes Silber im Brennpunkt bei einer Temperatur gar nicht schmilzt, die das Platin in Fluss bringt, weil die blanke Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzersetzt reflectirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, so bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche desselben, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spratzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt; Lucas zeigte, dass es davon herrührt, dass das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblick des Erstarrens fortgeht. Dass es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, dass, wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer mit Wasser gefüllten gläsernen Glocke in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist; und dass, wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 bis 2 Proc. Kupfer ist schon hinreichend, diese Sauerstoff-Aufnahme und folglich das Spratzen zu verhindern. Am einfachsten kann man dieses Vermögen des Silbers, im Schmelzen Sauerstoffgas aufzunehmen, durch folgenden, von Gay-Lussac angestellten Versuch beobachten: Auf Silber, welches in einem Tiegel schmilzt, wirft man etwas Salpeter, und lässt es damit $\frac{1}{2}$ Stunde lang schmelzen. Alsdann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und führt ihn rasch unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, was sich ohne Gefahr bewerkstelligen lässt. Das Silber entwickelt dabei sein 20faches Volumen Sauerstoffgas.

Lässt man Silber langsam erkalten, so erhält man es zuweilen in grösseren Krystallen, welche regelmässige Octaëder sind. Auch bei der Reduction durch die elektrische Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfeln mit abgestumpften Kanten. Das spec. Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 und 10,542.

Es hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft, und wird für sich bei keiner Temperatur, weder von der

Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen oxydirt werden, z. B. wenn man mit einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strom von Sauerstoff aussetzt, wobei es, nach Vauquelin's Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarben und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, dass er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äussern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silber oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit Chlorsilber bedeckt und die Säure enthält Chlorsilber aufgelöst, so dass sie beim Verdünnen milchig wird. Lässt man eine Salmiaklösung auf Silber eintrocknen, so findet man nach Wegwaschung des Salzes einen angegriffenen Flecken, der schwarz ist, wenn das Silber dabei im Tageslicht lag. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platintiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, in der Glühhitze von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden.

Das Atom des Silbers wiegt 1351,607 und wird mit Ag bezeichnet.

Das Silber hat nur zwei bekannte Oxydationsstufen, das Oxyd und das Superoxyd *).

*) Faraday giebt an, dass das Silber noch eine niedrigere Oxydationsstufe habe, als das Silberoxyd oder die Basis in den Silbersalzen. Man erhält sie, nach seinen Versuchen, wenn gewöhnliches Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Die

1. *Silberoxyd.* Man erhält es, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Es enthält, nach Thénard's und Gay-Lussac's Versuchen, kein Wasser, und bildet also kein Hydrat. Sein eigenth. Gewicht ist, nach Herapath, 7,143. Stellt man dieses Oxyd in's Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses ein Suboxyd oder ob es reducirtes metallisches Silber sei. Das Silberoxyd ist eine starke Basis; in reinem, salzfreien Wasser ist es etwas löslich, es reagirt auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch, und scheidet aus ihren Verbindungen mit Alkalien einen Theil derjenigen Säuren ab, mit denen es unlösliche Verbindungen bildet. Von den Auflösungen von Kali- oder Natronhydrat wird es nicht aufgelöst.

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Silberoxyd zu einem, wegen seiner heftig explodirenden Eigenschaft sehr gefährlichen Körper, dem sogenannten *Knallsilber*, welches 1788 von Berthollet entdeckt wurde. Dieser Körper wird auf folgende Art erhalten: Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch Kalkwasser niedergeschlagen, das Oxyd abfiltrirt, ausgewaschen und auf Löschpapier gelegt. Noch feucht wird es alsdann mit kaustischem Ammoniak übergossen und damit einige Stunden lang in Berührung gelassen. Es verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, welches das Knallsilber ist, und welches man, nachdem man die Flüssigkeit davon abgegossen hat, mit Vorsicht und in sehr kleine Mengen vertheilt, auf Löschpapier legt. Eine einfachere Darstellungsweise besteht darin, dass man ein Silber-

---

Auflösung wird vom Unaufgelösten, welches Knallsilber ist, abfiltrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, bis das Ammoniak verflogen ist; das Oxyd bleibt alsdann als ein graues, glänzendes Pulver zurück. Bei der Bildung dieser Oxydationsstufe soll sich Stickgas entwickeln. Dieses Oxyd soll $\frac{2}{3}$ vom Sauerstoff des gewöhnlichen enthalten. Da Faraday angiebt, dass Salmiak aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gewöhnliches Chlorsilber niederschlägt, und da man im Allgemeinen gefunden hat, dass die Ammoniakauflösung, unter Abdampfung, Knallsilber in kleinen Krystallen giebt, so scheint Faraday's Angabe einer nähern Untersuchung zu bedürfen, ehe sie für richtig angenommen werden kann.

salz in kaustischem Ammoniak auflöst und daraus durch Zusatz von überschüssigem Kalihydrat das Knallsilber niederschlägt.

Wird das Knallsilber, selbst wenn es noch feucht ist, mit einem harten Körper gedrückt, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und in trocknem Zustande braucht es nur mit einer Feder berührt zu werden, um zu explodiren. Für jüngere Leser, deren Neugierde durch die ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereizt werden könnte, muss ich bemerken, dass es selbst in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker Unglück angerichtet hat. Man würde das Leben wagen, wollte man das Knallsilber in eine Glasflasche bringen. — Die vom Knallsilber abgegossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung desselben in Ammoniak. Beim Verdunsten wird ein wenig davon zersetzt, indem sich Silber reducirt und Stickgas entwickelt; aber während das Ammoniak abdunstet, setzen sich zugleich kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle ab, die selbst bei Berührung unter der Flüssigkeit explodiren, das Gefäss zertrümmern und den Inhalt umherwerfen. Die Ursache der Explosion des Knallsilbers ist leicht einzusehen; der Wasserstoff des Ammoniaks reducirt das damit verbundene Oxyd, und in einem Augenblick werden Stickgas und Wasser gebildet. Aber auffallend ist es, dass so kleine Ursachen im Stande sind, die Verwandtschaften aufzuheben, die dem Knallsilber seine Existenz geben. Man kann sich jedoch vorstellen, dass das Eintreten der stärkeren Verwandtschaft so nahe liege, dass durch die geringste Veranlassung der Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff im Silberoxyd das Uebergewicht gegeben wird. So lange sich das Knallsilber noch in aufgelöstem Zustande befindet, wird es langsamer zersetzt und kann gekocht werden, ohne sich zu zersetzen; hat es aber einmal feste Gestalt angenommen, so ist der geringste Druck hinreichend, es zu zerstören. Serullas war der Meinung, das Knallsilber sei als eine Verbindung von Stickstoff mit Silber, und seine Explosion analog der des Jodstickstoffs zu betrachten, in der Art, wie es Dumas auch vom Knallgold annimmt; allein alle von Serullas für diese Ansicht angeführten Beweise stimmen auch vollkommen mit der vorher erwähnten Ansicht, dass es aus

Silberoxyd und Ammoniak bestehe, überein. Die relativen Proportionen seiner Bestandtheile sind noch nicht bestimmt.

Nach Bucholz löst sich das Silberoxyd in sehr geringer Menge in Barytwasser auf.

Nach Frick's Angabe kann man durch folgendes Verfahren einen dem Goldpurpur analogen Silberpurpur erhalten: Man verdünnt eine gewisse Menge, z. B. $\frac{1}{2}$ Unze, reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure mit so viel Wasser, dass sie ein spec. Gewicht von 1,10 bekommt, und fügt alsdann noch 6 Theile Wasser hinzu; in diese Säure bringt man in feine Fäden geschnittenes Zinn, an Gewicht ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der Säure von 1,10. Das Gefäss wird mit einer Kältemischung umgeben, und alle halbe Stunden umgeschüttelt. Nach 24 Stunden ist eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul entstanden. Sie muss klar sein; ist sie trübe, so zeigt diess, dass man sie nicht kalt genug gehalten hat, und sie ist dann unbrauchbar. Die klare Flüssigkeit wird mit ihrem 18fachen Volumen destillirtem Wasser verdünnt. Alsdann nimmt man eine Gewichtsmenge Silber, die gleich $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Zinns ist, löst es in Salpetersäure auf, dampft die überschüssige Säure ab, und löst das Salz in 7 Th. Wasser auf. Alsdann vermischt man 0,15 Th. reine Schwefelsäure mit 1,66 Th. Wasser. Die Silberauflösung giesst man nun in die Zinnauflösung, rührt das Gemisch um und lässt es stehen. Allmählig nimmt die Flüssigkeit eine dunkel purpurbraune Farbe an; wenn sie nicht mehr zunimmt, giesst man die Schwefelsäure hinzu, welche sie klärt. Ohne die letztere würde sie sich allmählig entfärben. Den niedergeschlagenen Purpur bringt man auf ein Filtrum. Seine Farbe verändert sich sehr leicht. Zum Färben von Flüssen ist er nicht anwendbar. Die Natur dieses Niederschlags ist noch nicht bekannt.

Das Silberoxyd löst sich im Schmelzen in Glasflüssen auf und färbt sie gelb. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art ein gelbes Email: 3 Theile Bleiglas und 1 Th. zum groben Pulver zerriebenes Flintglas werden mit einer Auflösung von $\frac{1}{5}$ Theil Silber in Salpetersäure übergossen, das Gemenge darauf unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt. Die trockene Masse wird geschmolzen und ausgegossen. Zu feinem Pulver gerieben, wird es

darauf zum Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt.

Das Silberoxyd enthält 93,11 Proc. Silber und 6,89 Proc. Sauerstoff; oder 100 Th. Silber nehmen 7,399 Th. Sauerstoff auf. Es besteht aus 1 Atom Silber und 1 At. Sauerstoff, Ag, und sein Atom wiegt 1451,607.

2. *Silbersuperoxyd;* es wurde von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladen wird. Es schiesst, nach Ritter, in 3 bis 4 Linien langen, metallisch-glänzenden, sich durchkreuzenden Krystallnadeln an. Nach von Grotthuss soll es Tetraëder bilden. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, giebt es Chlorgas und Chlorsilber; und v. Grotthuss giebt an, dass es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so grosser Heftigkeit entwickelt, dass die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zu Schaum wird. Mit Phosphor zusammengeschlagen, explodirt es. Erhitzt wird es mit Zerknistern zersetzt und giebt reines Silber. Es wird von Salpetersäure aufgelöst, Phosphorsäure aber und Schwefelsäure entwickeln Sauerstoffgas und geben Silberoxydsalze.

Schwefelsilber. Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zu einer bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, dass sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Verbindung kommt auch in der Natur vor, theils derb, theils krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und anderen zum regulären System gehörenden Formen. Sie ist so weich, dass König August von Polen Medaillen schlagen liess aus Stücken von Schwefelsilber, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr grosse Verwandtschaft, so dass es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durch's Aufbrausen. Die vortheilhafteste Methode, das Silber zu reduciren, ist, die Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht,

dass die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, so läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunkeln, gelblichen Farbe an, die endlich immer schwärzer wird. Diese Anlaufung ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welcher in den Ausdünstungen von Menschen und Thieren enthalten ist; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an, wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen, gebrannt werden, wie in England, oder wenn man gesalzene Fische, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Russ und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischem Chamäleon (erhalten durch Glühen von Braunstein mit Salpeter). Auf nassem Wege entsteht das Schwefelsilber, wenn ein aufgelöstes Silbersalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Auch wird es gebildet, wenn Silber in schmelzendem Schwefelkalium aufgelöst, und letzteres alsdann mit Wasser ausgezogen wird. — Das Schwefelsilber ist eine der stärkeren Schwefelbasen; in verschlossenen Gefässen behält es in der Glühhitze flüchtige Sulfide zurück, deren Verbindungen mit Alkalien bei dieser Temperatur zersetzt werden.

Das Schwefelsilber besteht aus 1 At. Silber und 1 At. Schwefel, $\dot{A}g$, sein Atom wiegt 1552,772, und es enthält 87,04 Proc. Silber und 12,96 Schwefel.

Phosphorsilber. Das Silber verbindet sich sehr leicht auch mit Phosphor. Die Verbindung ist weiss, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und lässt sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Th. Silber und 20 Th. Phosphor bestehen. Auf nassem Wege kann das Phosphorsilber nicht durch Phosphorwasserstoffgas gebildet werden, da das Silber sowohl vom Wasserstoff als vom Phosphor reducirt wird.

Das Silber verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr

leicht mit einer geringen Quantität sowohl von *Kohlenstoff* als *Kiesel*, welche bei der Auflösung des Metalls wieder abgeschieden werden. Man hat angegeben, dass es in der elektrischen Säule auch mit *Wasserstoff* verbunden werden könne, aber dieses bedarf der Bestätigung.

Silberlegirungen. Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt.

Das Silber verbindet sich leicht mit *Selen.* Silber wird von Selendämpfen, von seleniger Säure und von Selenwasserstoffsäure geschwärzt. Die Verbindung lässt sich sehr leicht sowohl auf nassem Wege, durch Fällung eines Silbersalzes mit Selenwasserstoffsäure, als auf trocknem Wege, durch Zusammenschmelzung von Silber mit Selen, bewerkstelligen. Das auf nassem Wege dargestellte Selensilber schmilzt leicht zu einer silberweissen Kugel, welche sich etwas ausplatten lässt, und welche sich vom Selen weder durch Röstung noch durch Schmelzung mit Borax, Alkali oder Eisen ganz befreien lässt, welches letztere sich darin zu einer körnigen, dunkel gelbgrauen Verbindung auflöst. Wird gefälltes Selensilber mit mehr Selen vermischt und geschmolzen, so nimmt es noch eine neue Menge davon auf, welche es im Glühen behält. Es schmilzt mit spiegelnder Oberfläche, und ist nach dem Erkalten grau und weiss. Die zugesetzte Menge kann durch Röstung verjagt werden. Das Selensilber ist eine sehr starke Selenbase. Das gefällte Selensilber besteht aus 73,16 Th. Silber und 26,84 Th. Selen, oder aus 1 Atom von jedem, Ag Se. In dem durch Schmelzung mit Selen gesättigten Selensilber nimmt das Silber doppelt so viel Selen auf, und es besteht aus 57,68 Th. Silber und 42,32 Th. Selen $=$ Ag Se^2.

Die Verbindung von *Tellur* mit Silber kommt natürlich vor; sie ist in den siebenbürgischen Golderzen als Tellurbase mit Goldtellurid verbunden, theils allein, theils in Begleitung von Tellurblei. In ziemlich bedeutender Menge kommt das Tellursilber im Altaï in der Grube Savodinsky vor; es bildet eine metallische, grobkörnige, weiche und halbgeschmeidige Masse; seine Farbe ist zwischen Stahlgrau und Bleigrau. Es besteht aus einem Atom von jedem Element, Ag Te, und enthält nur eine geringe Menge Schwefeltellur eingemischt.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon selbst im strengsten Feuer. Diese Verbindung kommt, wiewohl selten, in der Natur vor; von den Mineralogen wird sie *Arseniksilber* genannt.

Mit *Wolfram* verbindet sich das Silber beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujar's Versuchen. Die Verbindung ist blassbraun, schwammig und etwas streckbar.

Mit *Molybdän* giebt es ein graues, körniges und sprödes Gemisch.

Silber und *Antimon* geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während das Antimon zu Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird *Antimonsilber* genannt.

Das Silber kann mit *Iridium* legirt werden, ohne seine Geschmeidigkeit zu verlieren; mit Salpetersäure behandelt, löst sich das Silber auf, und das Iridium bleibt als Pulver zurück.

Mit *Wismuth* verbindet sich das Silber leicht zu einem spröden Gemische, aus welchem sich, wie aus bleihaltigem Blei, das Wismuth auf der Capelle abtreiben lässt.

Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Dagegen ist ein Gemisch von 1 Th. Silber mit 2 Th. Zinn etwas streckbar. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspäne mit Quecksilberchlorid zu destilliren.

Silber und *Blei* schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemisch ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, wie ich schon erwähnt habe und weiter unten näher anführen werde.

Silber und *Zink* geben eine feinkörnige, spröde Metallmasse.

Schmilzt man *Nickel* und Silber, etwa zu gleichen Theilen, zusammen und lässt den Tiegel langsam erkalten, so bekommt man zwei getrennte Metallschichten, wovon die untere nickelhaltiges Silber und die obere silberhaltiges Nickel ist, beide mit einem nur geringen Gehalt des anderen Me-

talls. Eben so verhält sich *Kobalt;* das Silber wird durch den geringen Kobaltgehalt spröde, und das Kobalt durch den geringen Silbergehalt weisser.

Eisen und Silber schmelzen leicht zusammen, und können nicht durch Abtreibung mit Blei getrennt werden, sondern das Gemisch muss entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter geschieden werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemisch mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde.

Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden, und können durch Cupellirung von einander getrennt werden.

Kupfer und Silber lassen sich leicht in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Eine Verbindung der Art bildet unser gewöhnliches verarbeitetes Silber, welches darum mit Kupfer versetzt wird, weil es dadurch an Härte gewinnt und sich weniger leicht abnutzt, ohne bemerklich an Geschmeidigkeit zu verlieren. Das verarbeitete kupferhaltige Silber ist weiss, wiewohl weniger weiss, als das vollkommen reine. Durch ein grösseres Verhältniss an Kupfer wird es röthlich.

Die Quantität von Silber in einem mit Kupfer legirten Silber wird durch den Ausdruck löthig bezeichnet; hierdurch wird angegeben, wie viel reines (feines) Silber in einer Mark enthalten ist. Eine Mark ($= \frac{1}{2}$ Pfund) hat 16 Loth oder 288 Grän. Eine feine Mark ist $=$ 16 Loth reinen Silbers. Ein verarbeitetes Silber, welches auf 16 Loth, 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer enthält, wird 14löthiges Silber, eines, welches nur 12 Loth Silber enthält, wird 12löthiges Silber genannt, u. s. w. Der schwedische Speciesthaler enthält auf die Mark 14 Loth und 1 Grän feines Silber, und wiegt $2\frac{2}{3}$ Loth Münzgewicht oder etwas weniger als $2\frac{2}{11}$ Loth Victualiengewicht. Der preussische Thaler enthält $1\frac{1}{7}$ Loth oder $20\frac{4}{7}$ Grän feines Silber. $10\frac{1}{2}$ preuss. Thaler wiegen 1 Mark, und enthalten 216 Grän feines Silber, 14 Thaler enthalten also 1 feine Mark. In Frankreich wird der Silbergehalt nach Tausendtheilen bestimmt, und das Feinsilber mit $\frac{1000}{1000}$ bezeichnet. Die französische Silbermünze hat einen Silbergehalt von $\frac{900}{1000}$, oder sie enthält in 1000 Theilen

900 Th. Silber. — Da man bei der Ausmünzung im Grossen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzstücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, so wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder, wie man sagt, Schrot und Korn, etwas grösser oder geringer als die Vorschrift sein kann, was jedoch niemals so bedeutend werden darf, dass nicht die Münze in einem grösseren Posten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu Hausgeräthen verarbeitete Silber muss, nach den Verordnungen, 13 Loth $4\frac{1}{2}$ Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von $2\frac{1}{4}$ Grän. Um die Silberarbeiter zu hindern, den Käufer durch einen zu grossen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controlwerk, wo jedes verfertigte Stück Silber auf seinen Silbergehalt geprüft und, wenn es nachher richtig befunden, mit dem Stempel des Control-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controlirtes Silber. Findet es sich, dass das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubniss, es mit dem Stempel zu versehen, aber diess geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Diess ist so eingerichtet, dass der Fabrikant dabei am meisten leidet, denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen grossen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, dass die Arbeit weniger als 13löthig ist, so wird sie bei dem Controliren zerschlagen, und die Stücke werden dem Fabrikanten wieder zugestellt. Die Controlirung geschieht auf die Art, dass ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolirten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei abgetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber zurücklässt; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit erfordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelligt werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusammenschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Blei's und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Cupelliren, Abtreiben auf der Capelle, und sie

gründet sich darauf, dass das Bleioxyd mit dem Kupferoxyd eine schmelzbare Masse bildet, die vom Metall selbst abfliesst und in die Poren der Capelle, auf welcher man das Metallgemisch verbrennt, eindringt.

Die Capelle wird entweder von wohl ausgelaugter Birkenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einem Gemenge von beiden. Sie wird auf die Art verfertigt, dass eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Capelle werden soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt und diese nachher mit einem Stahlstempel, dessen Bodenfläche polirt ist, und ungefähr dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stempel wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestossen, und man muss alle Asche auf einmal einlegen, weil sich sonst die Capelle beim Gebrauch in Schichten trennt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauch geglüht. Ein Theil vom Gewicht der Capellmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Th. Blei gebildete Oxyd ein, wonach man also die Grösse der Capelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, so wird 1 Th. Kupfer von 6 Th. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, muss eine weit grössere Quantität Blei dazu angewandt werden. Man hat die Menge des erforderlichen Blei's nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Th. Kupfer mit 30 Th. Silber erfordern 128 Th. Blei, mit 15 Th. Silber 96 Th. Blei, mit 7 Th. Silber 64 Th. Blei, mit 4 Th. Silber 56 Th. Blei, mit 3 Th. Silber 40 Th. Blei, mit 1 Th. Silber 30 Th. Blei, mit $\frac{1}{3}$ Silber 20 Theile Blei, und mit $\frac{1}{15}$ Silber 17 Th. Blei. — Es versteht sich, dass das Blei, dessen man sich hierzu bedient, ganz silberfrei sein muss; oder wenn es Silber enthält, so muss dieser Gehalt auf's Genauste bestimmt sein, um abgerechnet werden zu können. Um nun im Voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können, bedient man sich der Probirnadeln und des Probirsteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16- bis 1löthiges Silber; dieser ist, wie ich beim Golde schon anführte, eine feine, schwarze Kieselschieferart, die glatt geschliffen ist, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt werden kann. Auf

diesen

diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so, dass man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit am nächsten zu liegen scheinen, und schliesst dann von dem Striche der Probirnadel, der mit der Farbe des mit dem Silber gemachten Strichs am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt des letzteren. Das Silber wird darauf mit einem polirten Hammer auf einem polirten Amboss zu dünnem Bleche ausgehämmert, und dieses Blech in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein Stückchen dünnes, ausgehämmertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird *).

Die Operation wird in einem eigenen Ofen, dem Cupellir- oder Probirofen, in welchen eine backofenförmige Muffel eingesetzt ist, vorgenommen **). Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Capellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf den halben Boden weissglüht, ist sie zum Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Capelle ein, welche allmählig tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in die Muffelöffnung eine glühende Kohle. Nachdem die Oberfläche des Blei's in Bewegung gekommen ist, oder wenn es, wie man sagt, treibt, so legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf die innere Kante

*) Statt dieser Probirnadeln nimmt Oersted dieselben Legirungen in Gestalt von Platten, und bringt zwischen denselben und dem zu probirenden Silber einen elektrischen Strom hervor, den er durch einen sehr empfindlichen elektromagnetischen Multiplicator gehen lässt, indem er beobachtet, ob die Nadel westlich oder östlich abweicht. Hierdurch findet man, ob die Silberprobe feiner oder geringhaltiger als die Probeplatte ist. Man wählt alsdann eine andere Platte, die sich der Silberprobe mehr nähert, beobachtet ihre Wirkung, und findet so in wenigen Augenblicken diejenige heraus, welche sich der Silberprobe am meisten nähert. Indem man abwechselnd Säuren, kaustische Alkalien oder Salze als flüssige Leiter anwendet, kann man selbst entdecken, ob das Silber, ausser mit Kupfer, noch mit anderen Metallen legirt sei.

**) Siehe diese Artikel im letzten Theile.

der Capelle, und mit der Vorsicht, dass die glatte Oberfläche der Capelle nicht davon gerieben oder beschädigt werde. Man vermindert dann die Hitze dadurch, dass die Kohle nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich treibe, wobei ein kleiner Rauch von ihm in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält das Blei in einem gleichmässigen Treiben, welches das eben beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indess auf der anderen Seite, dass die Temperatur nicht so niedrig werde, dass das Bleiglas nicht mehr fliesst. Je mehr Blei verbrannt ist, um so schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in die Oeffnung der Muffel, bis das Silber geblickt hat, das heisst, bis das Silber, wenn alles Blei verbrannt ist, mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man lässt es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleiglas von der Capelle eingesogen werde, und lässt darauf das Silber durch allmähliges Hervorrücken der Capelle langsam abkühlen; sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heiss wie es ist, vom Boden der Capelle ab. Je grösser das Korn ist, um so mehr Vorsicht muss man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt dieses. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen oxydirbaren Metallen. Goldarbeiter verrichten im Grossen diesen Prozess, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers auf den Silberwerken macht.

In neuerer Zeit indessen hat man diese Prüfungsmethode für den Grosshandel mit Silber nicht zuverlässig genug gefunden, da sehr unbedeutende Umstände, die sich weder vermeiden, noch reguliren lassen, Verschiedenheiten zwischen den mit demselben Silber angestellten Proben veranlassen, Verschiedenheiten, die, ungeachtet aller im Uebrigen angewandten Genauigkeit, bis zu $\frac{1}{2}$ Proc., und bei geringerer Sorgfalt des Probirers selbst bis zu $\frac{2}{3}$ und $\frac{9}{10}$ eines Proc.

gehen können. Besonders trifft diese Unsicherheit bei Silber ein, welches zwischen 50 und 90 Proc. Silber enthält. Bei reinerem, so wie auch bei stärker legirtem Silber giebt die Cupellation ziemlich gut übereinstimmende Proben. Aber gerade solches Silber mit den genannten Gehalten wird am meisten der Probirung unterworfen. Aus diesen Gründen hat Gay-Lussac eine Probirungsmethode auf nassem Wege eingeführt, die in Frankreich schon allgemein im Gebrauch ist und es wahrscheinlich auch bald in andern Ländern sein wird. Diese Methode besteht darin, dass man eine abgewogene Menge des zu prüfenden Silbers in reiner Salpetersäure auflöst, und beobachtet, wie viel von einer Kochsalzlösung von bekanntem Salzgehalt zur genauen Ausfällung des Silbers erforderlich ist. Das Silber wird dabei als Chlorsilber niedergeschlagen, welches sowohl in Wasser als verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist. Der Silbergehalt wird dabei nicht aus dem Gewicht des gefällten Chlorsilbers, sondern nach dem Gewicht, oder besser nach dem Maass der verbrauchten Kochsalzlösung bestimmt. Dass das Silber vollständig niedergeschlagen sei, erkennt man leicht daran, dass bei fernerem Zusatz von einem oder einigen Tropfen Salzlösung zur gefällten Flüssigkeit keine weitere Unklarheit entsteht. In einer Flüssigkeit, die 100 Gramm wiegt, verursacht ein Silber-Niederschlag, der nicht mehr als 1 Milligramm wiegt, schon ein ganz deutliches Milchigwerden, und hat sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt, so ist die Unklarheit, die durch Fällung von $\frac{1}{4}$ Milligramm Silber entsteht, noch ganz deutlich zu bemerken. Die gefällte Flüssigkeit wird eine oder höchstens zwei Minuten lang sehr stark geschüttelt, wodurch sie sich nach wenigen Augenblicken so gut klärt, dass die Unklarheit, die durch Fällung von $\frac{1}{2}$ Milligramm unausgefälltem Silber bewirkt wird, sichtbar werden kann. Die Gegenwart von Kupfer, Blei oder anderen Metallen ändert nicht im Geringsten die Quantität Kochsalz, die zur Ausfällung eines gegebenen Gewichts Silber erforderlich ist. Wendet man von der Silberprobe einen Gramm an, so muss die Kochsalzlösung so eingerichtet sein, dass, wenn man wägt, gerade 100 Gramm davon zur Niederschlagung von 1 Gramm Silber erforderlich sind, oder 100 Cub. Centimeter, wenn man die verbrauchte Salzlösung durch das

Maass bestimmt, was stets das Bequemste ist. Diese Quantität der Kochsalzlösung wird in einem in 1000 Theile getheilten Gefäss abgemessen, und dadurch der Silbergehalt ohne alle Rechnung gefunden, weil die Anzahl von Tausendtheilen der Lösung, die zur Ausfällung erforderlich war, genau die Anzahl von Tausendtheilen von reinem Silber ist, die man in der Probe gefunden hat. Um zu diesen Proben nicht ein besonders gereinigtes Kochsalz anwenden zu müssen, was bei einer beständig fortgehenden Silbercontrole nicht unbedeutende Kosten verursachen würde, macht Gay-Lussac von gewöhnlichem käuflichen Kochsalz eine Auflösung in einer nicht so genau bestimmten Menge Wasser, und bestimmt mit der grössten Genauigkeit, wie viel davon zur Ausfällung von 1 Gramm reinem Silber erforderlich ist. Nachdem diese Quantität dem Gewicht oder Maass nach bekannt ist, wird die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dass 100 Gramm dem Gewicht nach, oder 100 Cub. Centimeter dem Maass nach, je nachdem man Gewicht oder Maass anwendet, gerade 1 Gramm Silber ausfällen. Waren z. B. 28 Grm. oder Cub. Centimeter zur Ausfällung des Silbers nöthig, so werden für jede 28 Grm. oder Cub. Cent. der übrigen Salzlösung 72 Grm. oder Cub. Cent. destillirtes Wasser zugesetzt. Diese Lösung heisst Normallösung. Dieselbe wird mit ihrem 9fachen Gewicht oder Volumen Wasser verdünnt und heisst dann Decimallösung. Da in einer Probe der Silbergehalt gewöhnlich annähernd bekannt ist, so wird der grösste Theil des Silbers zuerst mit der Normallösung ausgefällt, und die Fällung mit der Decimallösung beendigt, wovon ein oder einige überschüssig zugesetzte Tropfen auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss haben. Alsdann werden die verbrauchten Tausendtheile aus beiden Flüssigkeiten in der Art addirt, dass in der Decimallösung 10 Tausendtheile gleich sind mit einem der Normallösung. Bedient man sich des Maasses, so hat die Temperatur auf das angewendete Maass einen Einfluss, der nicht vernachlässigt werden darf, der aber leicht dadurch in Rechnung zu bringen ist, dass man die Ausdehnung beider Flüssigkeiten für jede geänderte Gradzahl ein- für allemal bestimmt. Zu diesem Behuf hat Gay-Lussac Tabellen berechnet und bekannt gemacht, welche die Volumen-Veränderung über und unter der Normaltempera-

tur, die + 15° ist, angeben. Auch hat derselbe zu diesen Proben eigene, sehr bequeme Maassgefässe erfunden. Auf diese Weise lässt sich eine weit grössere Genauigkeit als durch die Capellenprobe erreichen; auch gewinnt man an Zeit, wenn viele Proben auf einmal gemacht werden. Dagegen können die Proben auf nassem Wege nicht mit so kleinen Quantitäten wie die auf trocknem vorgenommen werden, und eignen sich daher am besten zur Probirung von grösseren Silberposten und für die Münzen. Uebrigens beruht die Sicherheit dieser Probirmethode sowohl auf Handgeschicklichkeit und Uebung, als auf einer richtigen Beobachtung des Momentes, wann die Fällung beendigt ist.

Um das Silber vom Kupfer zu reinigen, giebt es noch mehrere Methoden:

1. Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Grossen bedient, und die darin besteht, dass man silberhaltiges Kupfer mit $2\frac{1}{2}$ Th. Blei schmilzt, die geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgiesst, und diese darauf in einem eigenen Ofen einer Hitze aussetzt, die hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer, zu schmelzen. Das Blei und das Silber fliessen dann aus und lassen das Kupfer, ein wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt.

2. Das kupferhaltige Silber wird in Salpetersäure aufgelöst, und durch hineingestelltes Kupfer gefällt. Diese Methode wird sehr allgemein im Grossen ausgeführt, dabei aber statt Salpetersäure, Schwefelsäure zur Auflösung des Silbers angewendet. Diese Auflösung geschieht gewöhnlich in grossen Platingefässen. Aus der kupferhaltigen schwefelsauren Silberlösung wird das Silber durch hineingestellte Kupferplatten in Gestalt eines grauen Metallpulvers niedergeschlagen, welches gut ausgewaschen, getrocknet und mit etwas Salpeter und Borax in einem Tiegel zusammengeschmolzen wird, wobei der Salpeter die kleine Menge mit niedergeschlagenen Kupfers oxydirt und verschlackt. Diese Methode gewährt zweierlei Vortheil, erstlich, dass hierbei so viel Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd) als Nebenprodukt gewonnen wird, dass dadurch ein grosser Theil der Scheidungskosten gedeckt wird, und zweitens, dass man den geringen Goldgehalt im

Silber, der $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{1200}$ beträgt, dabei zugleich gewinnt. Dieses Gold bleibt, während sich Kupfer und Silber auflösen, ungelöst zurück.

3. Man löst das legirte Silber in Salpetersäure auf, und schlägt daraus das Silber, wie schon angeführt wurde, durch Kochsalzlösung nieder.

4. Das legirte Silber wird in Salpetersäure aufgelöst und das Kupferoxyd durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen; diess lässt sich aber nicht so treffen, dass nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlensaure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder.

Der Silbermünze und silbernen Geschirren giebt man eine weissere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weisssieden nennt, und welche so geschieht, dass man das Silber in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz oder mit verdünnter Schwefelsäure kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird, während das Silber an der äussersten Oberfläche rein zurückbleibt. Im Kleinen erreicht man dasselbe durch Waschen mit kaustischem Ammoniak.

Die Anwendung des Silbers ist allgemein bekannt. Das salpetersaure Silberoxyd wird in der Heilkunde angewendet.

8. Quecksilber. (*Hydrargyrum.*)

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es kommt nur sparsam und an wenigen Stellen vor; nur in geringer Menge findet es sich gediegen, in Gestalt kleinerer und grösserer Tropfen in Thonschiefer und Sandstein; noch seltener findet man es als Quecksilberchlorür und als Selenquecksilber. Am häufigsten kommt das Quecksilber mit Schwefel verbunden oder als Zinnober vor. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind bei Moschel im bairischen Rheinkreis, zu Idria in Illyrien, zu Horzowitz in Böhmen, zu Almaden in Spanien, in China, und in Ost- und Westindien.

Aus den zinnoberhaltigen Erzen wird das Quecksilber auf verschiedene Weise gewonnen. Im bairischen Rheinkreis, wo man diese Operation am vollkommensten ausführt, wird

das ausgesuchte Erz mit zu Staub gelöschtem kaustischen Kalk gemengt, das Gemenge in gusseiserne Retorten gefüllt und bei allmählig verstärkter Hitze das Quecksilber abdestillirt. Dasselbe wird in thönernen, mit Wasser gefüllten Vorlagen aufgefangen, welche an die Retorten anlutirt werden. Diese Operation beruht darauf, dass der Schwefel des Zinnobers von der Kalkerde gebunden, und das Quecksilber frei wird. — In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber im Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche so gestellt sind, dass die Dämpfe darin condensirt werden können. Diese Operation bewirkt eine Ersparung an Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber verloren. Von den Werken wird das Quecksilber theils in Hammels- oder Kalbfellen, theils in zugeschraubten Flaschen von Schmiedeeisen in den Handel gegeben.

Das auf diese Art erhaltene Quecksilber ist ziemlich rein. Indessen ist das käufliche Quecksilber gewöhnlich durch fremde Metalle verunreinigt, von denen es durch Destillation befreit werden kann. Diese geschieht am besten mit kleineren Quantitäten in starken gläsernen Retorten, in welche man vorher $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Quecksilbers Eisenfeile eingelegt hat. An die Retorte legt man eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage, in die der Hals der Retorte so weit eingeführt wird, dass er über dem Wasser steht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben sollte, kann er mit einem Rohr von Papier verlängert werden, um nämlich zu verhindern, dass nicht das heisse Quecksilber unmittelbar auf's Glas falle, wodurch es leicht gesprengt werden würde. Vollkommen rein kann jedoch das Quecksilber auf diese Weise nicht erhalten werden, theils weil es im Kochen Tröpfchen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommensten Reinheit erhält man das Quecksilber nur durch Destillation eines Gemenges von gleichen Gewichtstheilen reinen Zinnobers und Kalkerde oder Eisenfeile; oder von Zinnober mit seinem 6fachen Gewicht Mennige, in welchem letzteren Falle Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich hierbei

das Quecksilber im Augenblick der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstossen des Quecksilbers statt. Man kann auch das Quecksilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden. Gewöhnlich ist das destillirte Quecksilber mit Wismuth verunreinigt; diess soll, nach Serullas, sehr leicht zu entdecken sein, wenn man einen Tropfen Kaliumamalgam hineinbringt und Wasser darauf giesst; es bilde sich alsdann auf der Oberfläche des Quecksilbers ein schwarzes Pulver, welches noch sichtbar werde, wenn das Quecksilber nur $\frac{1}{1200}$ Wismuth enthält.

Das Quecksilber ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig oder geschmolzen; seine Oberfläche ist glänzend und seine Farbe dem Silber sehr ähnlich; es fliesst in runden Kugeln, welche, wenn das Quecksilber von irgend einem fremden Metall verunreinigt ist, nach hinten zugespitzt sind und einen Schwanz hinter sich lassen. Es erstarrt bei einer Kälte von 40° Graden, und ist dann geschmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es schiesst im Erstarren in regelmässigen, octaëdrischen Krystallen an. Das eigenthümliche Gewicht vom flüssigen Quecksilber ist, nach Cavendish und Brisson, 13,568, oder, nach Biddle, 13,613; nach Kupffer ist es bei $+4^0 = 13{,}5886$, bei $+17^0 = 13{,}5569$, und bei $+26^0 = 13{,}535$. Nach Schulze's Berechnung ist das spec. Gewicht des erstarrten Quecksilbers = 14,391. Das Quecksilber ist ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine sehr geringe Wärmecapacität. Es wird von der Wärme in allen Temperaturen, bis zum Siedpunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieser Punkt fällt, nach Heinrich's Versuchen, bei $+356\frac{1}{4}^0$, oder, nach Dulong und Petit, bei $+360^0$. Nach Dumas ist das spec. Gewicht des gasförmigen Quecksilbers 6,976. Ungeachtet seines hohen Siedpunkts verdampft jedoch das Quecksilber bei viel niedrigeren Temperaturen. Legt man einen Tropfen Quecksilber auf den Boden einer Flasche, und befestigt an dem Pfropfe derselben ein Goldblatt, so wird dasselbe, nach Faraday's Beobachtung, nach einigen Tagen während einer Temperatur von $+20^0$ bis 25^0, amalgamirt; bei 0^0 findet diess nur dann statt, wenn das Goldblatt sehr

nahe über dem Quecksilber hängt. Nach Stromeyer's Beobachtung kann sich das Quecksilber bei + 60° bis 80° in bedeutender Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen.

Das Atom des Quecksilbers wiegt 1265,823, und wird mit Hg bezeichnet. Das Doppelatom, Hg, wiegt 2531,645.

Quecksilberoxyde. Das Quecksilber hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es hält sich unverändert an der Luft und im Wasser, wird von concentrirter Chlorwasserstoffsäure beinahe gar nicht angegriffen, aber von Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedepunkt des Quecksilbers nicht übersteigen darf, wird es langsam oxydirt, aber bei einer noch höheren Temperatur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräftige elektrische Säule durch eine sehr kleine Quecksilberperle, so wird das Metall umhergeworfen, es oxydirt sich und bildet glühende Funken. Wir kennen nur zwei Quecksilberoxyde, welche beide Salzbasen sind.

1. *Quecksilberoxydul.* Es wird erhalten, wenn Quecksilberchlorür (Calomel) in feinem Pulver mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt, oder wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und in letzterem Falle mit der Vorsicht, dass nur die Hälfte des Oxydulgehalts ausgefällt wird. Wenn man das Oxydul aus Quecksilberchlorür und kaustischem Kali bereitet, so muss man, nach Donovan's Angabe, das Salz äusserst fein pulverisiren und einen grossen Ueberschuss an Kalilauge auf einmal zusetzen. Geschieht dieses nicht, so enthält das abgeschiedene Oxydul ein Gemenge von Quecksilber mit dem Oxyd, und Chlorwasserstoffsäure zieht daraus das Oxyd aus; von dem richtig dargestellten Oxydul löst sie dagegen nichts auf. Eine andere Bereitung werde ich beim salpetersauren Quecksilberoxydul anführen. Das Oxydul ist ein schwarzes Pulver, von 10,69 spec. Gewicht nach Herapath, welches, im Tageslichte sowohl als bei + 100°, in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt wird; man darf also bei der Bereitung mit kaustischem Kali gar keine Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockner Form gelinde erhitzt, so verfliegt metallisches Quecksilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die älteren Lehrbücher führen an, dass sich das

Quecksilber durch Schütteln in dieses Oxydul verwandeln lasse, und dass Boerhave es erhalten habe, als er eine bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gehalts gefüllte Flasche an einem Mühlenrade befestigt hätte. Da mehrere andere Chemiker dasselbe Oxydul auf ähnliche Weise erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht abläugnen; aber es ist gewiss, dass der Versuch mit vollkommen reinem Quecksilber nicht unter einer andern Bedingung gelingt, als dass sich irgend ein fremder Stoff zwischen die kleinsten Theile des geschüttelten Quecksilbers legt und ihr Zusammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver ist dann nicht Oxydul, sondern fein vertheiltes Metall, und dieses Pulver erhält man auch, wenn Quecksilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpenthin, Speichel u. s. w. gerieben wird; aber dieses Pulver, so ähnlich es auch dem Oxydul scheinen mag, amalgamirt augenblicklich Messing, Gold, Silber u. m. a., wenn sie damit gerieben werden. Löst man Blei in Quecksilber auf und schüttelt das Gemenge, so wird der grössere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein schwarzes, voluminöses Pulver verwandelt. Legt man dieses in einen Mörser, und drückt mit dem Pistill darauf, so springen augenblicklich Tausende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleisuboxyd, durch welche sie getrennt waren, durch das Reiben weggenommen wird. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu sein, dass alle die pharmaceutischen Präparate, die durch Zusammenreiben des Quecksilbers mit verschiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett, Gummiauflösung u. a. m. gebildet werden, das Quecksilber in metallischer Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Quecksilberoxyduls zum Wasser, den Alkalien, Erden u. s. w., ist nicht untersucht. Man hat eine alte Erfahrung, dass Wasser, mit Quecksilber gekocht, eine wurmtreibende Eigenschaft erlangt; aber die Versuche, welche damit gemacht worden sein sollen, haben kein aufgelöstes Quecksilber darin entdecken können, welches in diesem Fall sich in oxydirtem Zustande hätte darin befinden müssen. Ein aus dem salpetersauren Oxydulsalze mit kaustischem Alkali gefälltes Quecksilberoxydul wird als Arzneimittel gebraucht, und gewöhnlich *Mercurius solubilis Hahnemanni* genannt.

Nach Sefström enthält das Quecksilberoxydul 96,20 Proc. Metall und 3,80 Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin

3,95 oder fast 4 Sauerstoff auf. Es besteht aus 2 Atomen Quecksilber und 1 At. Sauerstoff, $\dot{H}g$, sein Atom wiegt 2631,645.

2. *Quecksilberoxyd.* Es entsteht, wenn Quecksilber einem anhaltenden Kochen ausgesetzt wird, oder durch die Zersetzung des salpetersauren Oxydsalzes bei einer höheren Temperatur. Auf erstere Weise wird es am sichersten rein erhalten. Die Vorschrift dazu ist folgende: In einen langhalsigen Glaskolben giesst man Quecksilber, und zieht den Hals des Kolbens zu einer Haarröhre aus. Man stellt nun den Kolben auf eine Sandcapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer so hohen Temperatur gehalten wird, dass das Quecksilber sich stets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung verhindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmählige Umwechselung der Luft statt, in dem Maasse, als der Sauerstoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Quecksilber verwandelt sich dann allmählig in ein dunkeles, rubinrothes Pulver und bildet nicht selten Krystalle. — Man erhält es aus dem salpetersaurem Salze, wenn dasselbe in einem Tiegel langsam erhitzt wird, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist, und sich kein Stickoxydgas aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Masse mehr entwickelt. In Hinsicht der am wenigsten kostspieligen Art, dieses Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorschrift gegeben: 4 Theile Quecksilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit $3\frac{1}{2}$ Th. metallischem Quecksilber durch Reiben vermischt, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis sich daraus kein Geruch von Stickstoffoxydgas mehr verbreitet. Das zugesetzte Quecksilber wird dann auf Kosten der mit dem Quecksilberoxyde im Salze verbundenen Salpetersäure oxydirt. Dieses Oxyd wird in Holland fabrikmässig bereitet und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver von 11,074 spec. Gewicht im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, so erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; aber man setzt einen grossen Werth darauf, es krystallinisch zu erhalten. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man das trockene, krystallisirte Salz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher

zum Glühen gebrachte Kohlen so gestellt wird, dass der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, um so besser wird das Ansehen des Präparats, und es ist dabei nöthig, dass sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöhe, dass das Oxyd reducirt wird. Zu dieser Operation ist ausserdem nöthig, dass sowohl die Salpetersäure, worin das Quecksilber aufgelöst worden ist, frei von Chlor gewesen sei, als dass das Brennen in einem bedeckten Platintiegel geschehe, wodurch die rechte Temperatur besser getroffen und die Masse eher davon durchdrungen werden kann. Dieses rothe, krystallinische Ansehen ist jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyds; denn ein Oxyd mit der schönsten Krystallisation kann noch ein wenig Salpetersäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Oxyds beweist auch nicht, dass dieses unrein sei, weil das Quecksilberoxyd durch Pulvern immer diese Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur ist es schwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewissen Temperatur eine ausnehmend schöne, rothe Farbe. Man wendet das rothe Quecksilberoxyd als Arzneimittel an, und innerlich vorzugsweise das durch Kochen des Metalls bereitete, da die Aerzte eine Verschiedenheit in der Wirkung zwischen diesem und dem aus dem salpetersauren Salz bereiteten Oxyd gefunden haben wollen, was in einem Salpetersäuregehalt in dem letzteren Oxyde begründet sein kann. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulverisirt, und mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, worauf man es auswäscht und trocknet. Salpetersäure befindet sich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet ist. Wenn eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit einer überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali gemischt wird, so schlägt sich ein schweres, citrongelbes Pulver nieder, welches sehr fein zertheiltes Quecksilberoxyd ist. Bei seiner Bereitung ist es nöthig, dass das Alkali vorwalte, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann; seine Farbe wird dann dunkelbraun oder schwarz.

Das Quecksilberoxyd wird beim Glühen zersetzt, giebt Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, welches, weil

die Reduction bei einer den Siedpunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur geschieht, in Gasform verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Quecksilber, dass man das rothe Oxyd in einer gläsernen Retorte destillirt, wobei bloss das Quecksilber reducirt wird und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zurückbleiben. Aber das auf diese Weise erhaltene Quecksilber scheint einen Theil des bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu enthalten. Es überzieht sich immer mit einem Häutchen, und kann nicht zu Thermometern und Barometern angewandt werden, in denen es nach kurzer Zeit anläuft. Durch Kochen mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure verliert es jedoch diese Eigenschaft. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an, und es entwickelt sich, nach Donovan's Versuchen, Sauerstoffgas in feinen Blasen. Das Quecksilberoxyd ist, nach seinen Versuchen, etwas in Wasser auflöslich, so dass, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, destillirten Wasser kocht und bloss einen Tropfen schwaches, kaustisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht.

Das Verhalten des Quecksilberoxyds zu den Alkalien und Erden ist noch grösstentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weissen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und rothes Oxyd zurücklässt. Das Ammoniak löst nichts davon auf.

Nach Sefström sind im Quecksilberoxyd 100 Th. Metall mit 7,9 Sauerstoff verbunden, oder mit doppelt so viel als im Oxydul; es enthält also 92,68 Procent Metall und 7,32 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Quecksilber und 1 At. Sauerstoff, Hg, und sein Atom wiegt 1365,823. — Berechnet man die Zusammensetzung der Quecksilberoxyde nach dem von Dumas gefundenen spec. Gewicht des Quecksilbergases, so würde das Quecksilberoxyd auf 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumen Quecksilbergas, und das Quecksilberoxydul, auf 1 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Quecksilbergas enthalten.

Das in den Apotheken vorräthige Quecksilberoxyd ist oft

absichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl verfälscht. Dieses wird durch's Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleiben. Man bemerkt diess auch, wenn das Oxyd zum äusserlichen Gebrauch, mit Basiliksalbe gemischt, vorgeschrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälscht, so behält es seine rothe Farbe. Diese Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zusatz von Salpetersäure kann die Anwesenheit der Mennige entdeckt werden, weil sich braunes Bleisuperoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds davon dunkeler wird.

Schwefelquecksilber. Mit Schwefel verbindet sich das Quecksilber leicht und giebt eine, nach dem verschiedenen Aggregatzustande verschieden gefärbte Masse, bekannt unter dem Namen Zinnober. Man bereitet ihn auf folgende Art: Man schmilzt 1 Th. Schwefel und giesst, unter stetem Umrühren und in kleinen Antheilen, 6 bis 7 Th. Quecksilber zu. Beide Körper verbinden sich unter Wärmeentwickelung, und die Masse muss durch Bedeckung des Gefässes vor dem Verbrennen geschützt werden. Man erhält eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den überflüssig zugesetzten Schwefel abzuscheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Porzellanschale auf einer Sandcapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen Glaskolben gefüllt, dieser in einen Tiegel mit Sand eingesetzt, und die Masse bei Glühhitze sublimirt, während die Mündung des Kolbens nur unvollkommen verschlossen ist. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird. Diese Bereitung wird besonders in Holland im Grossen vorgenommen. Je grösser die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, desto schöner wird die Farbe. Es ist ausserdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Quecksilber und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzudampfen, welcher sich sonst während der Sublimation im Zinnober mit einmischt und seine Farbe verdirbt. Ich habe angeführt, dass diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer ausserordentlichen Schönheit in rothen,

durchsichtigen, zum rhomboëdrischen Systeme gehörenden Krystallen. Zu Almaden in Spanien wird der krystallisirte und reine Zinnober für sich gesammelt, und zum Bedarf der Maler und Siegellackfabrikanten als Farbe verkauft.

Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn eine Auflösung von Quecksilberchlorid durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, hat dieselbe Zusammensetzung wie der Zinnober. Gleichwohl ist dieser Niederschlag schwarz, voluminös, pulverförmig, und gleicht, dem Ansehen nach, dem Zinnober nicht im Geringsten. Bei der Sublimation giebt er jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarze Masse, welche man durch Zusammenschmelzung des Quecksilbers mit dem Schwefel erhält. Durch Zersetzung mit Mennige fand Sefström darin dieselbe Quantität Schwefel und Quecksilber, wie im Zinnober, ohne eine bemerkbare Spur von Wasserstoff. Man sieht also, dass hier die Farbe gänzlich von der Aggregation der Theile abhängt, und in ungleichen isomerischen Modificationen begründet ist, wovon besonders die entsprechende Jodverbindung des Quecksilbers ein ganz ungewöhnliches Beispiel darbietet, wie ich bei Beschreibung dieser Verbindung unter den Quecksilbersalzen noch näher angeben werde. Denn obgleich es scheinen könnte, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zur Entstehung der rothen Farbe, so hat man doch mehrere Methoden, sie auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist, nach Kirchhof, folgende: 300 Th. Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welcher mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Th. in eben so vielem Wasser aufgelöstes Kalihydrat zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe zwei Stunden lang erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird kein Wasser mehr zugegossen, sondern man lässt die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmählig röther, bekommt eine gallertartige Consistenz und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne rothe Farbe. Das Gefäss wird nun sogleich vom Feuer genommen, weil bei

fortgesetztem Erwärmen die Farbe wieder in ein schmuziges Braun verwandelt wird.

Ein von diesem etwas abweichendes Verfahren ist von Brunner angegeben worden. Nach diesem nimmt man z. B. 300 Gramm reines Quecksilber, 114 Grm. Schwefel, 75 Grm. Kalihydrat und 450 Grm. Wasser. Zuerst reibt man Schwefel und Quecksilber zusammen, wobei man weder Mühe, noch Zeit sparen darf, und wozu, bei obiger Menge, wenigstens 3 Stunden erforderlich sind. Hierdurch erhält man eine schwarze Masse, die man unter fortgesetztem Reiben nach und nach mit der obigen Menge kaustischer Lauge übergiesst, welches Gemenge man darauf in einer Porzellanschale (oder im Grossen in einem eisernen Kessel), unter anfangs beständig fortgesetztem, später nur von Zeit zu Zeit vorgenommenem Umrühren mit einem etwas breiten Pistill, bis auf + 45° erwärmt. Diese Temperatur sucht man so gleichförmig als möglich beizubehalten; sie darf nie 50° übersteigen. Das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach mehreren Stunden fängt die Masse an, ihre Farbe zu verändern und wird schmuzig braunroth. In diesem Zeitpunkt ist die grösste Vorsicht erforderlich, dass nicht die Temperatur + 45° übersteige. Bekommt die Flüssigkeit eine gallertartige Beschaffenheit, so muss mehr Wasser hinzugesetzt werden, so dass das Schwefelquecksilber stets pulverförmig bleibt. Seine Farbe wird nun immer lebhafter roth, oft mit überraschender Schnelligkeit. Hat sie den höchsten Grad erreicht, so kann die Schale vom Feuer genommen werden, doch ist es gut, sie noch einige Stunden lang einer gelinden Digestionswärme auszusetzen. Die Operation erfordert im Ganzen 10 bis 12 Stunden, bei grösseren Massen noch mehr Zeit. Zuletzt wird der Zinnober mit Wasser ausgewaschen und das noch eingemengte unveränderte Quecksilber durch Schlämmen sorgfältig abgeschieden. Man erhält gegen 330 Grm. Zinnober von der lebhaftesten rothen Farbe. Die davon abgegossene Flüssigkeit enthält Quecksilber aufgelöst. Beim Abdampfen in einer Retorte giebt sie zuerst unterschwefligsaures Kali; concentrirt man die davon abgegossene Lauge noch weiter, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer aus feinen, farblosen, seidenglänzenden Krystallnadeln bestehenden Masse. Diese Substanz ist, nach Brunner, ein

ein Schwefelsalz, bestehend aus Schwefelquecksilber und Schwefelkalium in einer solchen Proportion, dass beide gleich viel Schwefel enthalten. Es enthält ausserdem eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 5mal so viel beträgt, als zur Umwandlung des Kaliums in Kali erforderlich wäre. Oder, es enthält 54,28 Proc. Schwefelquecksilber, 25,33 Schwefelkalium und 20,39 Wasser. Seine Zusammensetzung kann durch $\dot{K}\dot{H}g + 5\dot{H}$ ausgedrückt werden; $\dot{H}g$ bedeutet 1 Atom Schwefelquecksilber, welches in dieser Verbindung in der schwarzen isomerischen Modification enthalten sein muss, da das Salz durch Wasser unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt wird.

Auf eine ungleich raschere Art kann man, nach Liebig, den Uebergang der schwarzen Modification des Schwefelquecksilbers in die rothe bewirken, wenn man frisch gefällten, sogenannten weissen Präcipitat (ein basisches Doppelsalz von Quecksilberoxyd mit Salmiak) mit Schwefelammonium*) übergiesst und damit digerirt. Es bildet sich sogleich schwarzes Schwefelquecksilber, welches sich nach wenigen Minuten in lebhaft rothen Zinnober umwandelt, den man zur Erhöhung seiner Farbe noch mit concentrirter Kalihydrat-Lösung gelinde digeriren kann.

Den Uebergang der schwarzen Farbe in die rothe schrieb man früherhin einem Verluste von Wasserstoff zu und Payssé behauptet, dass der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annehme, wenn er, zum feinen Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, vier Wochen lang an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt werde. Berthollet fand ebenfalls, dass der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm.

Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schwefligsaures Gas. Beim Glühen mit kaustischen feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen, oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und in allen diesen Fällen destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwe-

*) Bereitet durch Auflösen von Schwefelblumen in concentrirtem Ammonium-Sulfhydrat bis zur Sättigung.

felsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und mit Chlor verbindet er sich unter Feuererscheinung, wobei sich Quecksilberchlorid und Chlorschwefel bilden. — Der Zinnober ist eine Schwefelbase und bildet mit flüchtigen Sulfiden flüchtige Schwefelsalze. Auf nassem Wege verbindet er sich auch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, mit dem Quecksilber-Chlorid, -Bromid, -Jodid und -Fluorid, wie bei diesen Salzen näher erwähnt ist.

Nach der Analyse von Sefström enthält der Zinnober 13,71 Proc. Schwefel und 86,29 Quecksilber. Er besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Schwefel, Hg, und sein Atomgewicht ist 1466,988.

Der Zinnober ist eine der vorzüglichsten Farben in der Malerei; besonders ist der chinesische durch die Schönheit seiner Farbe ausgezeichnet. Sie ist immer um so schöner, je feiner er vertheilt ist. Andere behaupten, dass der höchste Grad der Farbe durch eine kleine Menge sehr innig beigemengten Schmefelantimons hervorgebracht werde. Zuweilen wird er mit Mennige verfälscht, was jedoch vor'm Löthrohr oder mittelst Salpetersäure leicht zu entdecken ist. In der Heilkunde wird der Zinnober zum Räuchern bei syphilitischen Krankheiten angewendet.

Nach Sefström's Versuchen kann sich das Quecksilber in noch einem anderen Verhältniss mit dem Schwefel verbinden. Dieses geschieht, wenn ein Oxydulsalz mit Wasser vermischt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, oder wenn das Oxydulsalz mit einem Sulfhydrat zersetzt wird. Das Oxydul wird vom Wasserstoff zu Metall reducirt, und der Schwefel verbindet sich mit dem Quecksilber zur schwarzen, pulverförmigen Masse, welche mit dem Oxydul die Eigenschaft gemein hat, sich bei einer etwas erhöheten Temperatur in metallisches Quecksilber und das vorher erwähnte Schwefelquecksilber zu zersetzen. Bei einer noch höheren Temperatur destillirt das Quecksilber über, und es sublimirt sich darauf der Zinnober. In dieser Schwefelungsstufe, die eine starke Schwefelbase ist, nimmt das Quecksilber halb so viel Schwefel als im Zinnober auf. Sie besteht aus 92,64 Proc. Quecksilber und 7,36 Schwefel, oder aus 2 Atomen

Quecksilber und 1 Atom Schwefel, $\dot{H}g$, ihr Atom wiegt 2732,81, und ihre Zersetzung durch Wärme beruht darauf, dass das eine Atom Quecksilber ausgeschieden wird, und $\dot{H}g$ in seiner schwarzen Modification zurückbleibt.

Phosphorquecksilber. Mit Phosphor verbindet sich das Quecksilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt diese Verbindung, als er 2 Th. Quecksilberoxyd mit $1\frac{1}{2}$ Theil Phosphor und Wasser unter öfterem Schütteln digerirte. Es bildete sich dabei phosphorsaures Quecksilberoxyd und Phosphormetall. Dieses letztere ist eine zähe, schwarze Masse, die sich mit einem Messer schneiden lässt, und die bei einer sehr geringen Wärme schmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphor und dann Quecksilber über. Wenn man Quecksilberchlorür durch Dämpfe von Phosphor zersetzt, so erhält man, ausser metallischem Quecksilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Quecksilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein gesättigtes Phosphorquecksilber zu sein scheint. Sie wird beim Aufbewahren nicht verändert. Nach H. Rose's Angabe bildet sich beim gelinden Erhitzen von Quecksilberchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas Chlorwasserstoffsäure und ein rothgelbes Sublimat, welches Phosphorquecksilber ist. Es kann nicht von Neuem sublimirt werden, sondern zersetzt sich dabei in abdestillirenden Phosphor und zurückbleibendes Quecksilber.

Amalgame. Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sind in mehr als einer Hinsicht sehr merkwürdig. Man nennt solche Legirungen Amalgame, und da sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur in flüssiger Form erhalten werden können, so geben sie uns Gelegenheit, zu untersuchen, in welchem Zustande die Zusammenschmelzungen anderer Metalle sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösung eines Metalls in Quecksilber finden wir, dass eine bestimmte Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem zugesetzten Metall im übrigen Theile des Quecksilbers aufgelöst ist, woraus sie oft krystallisirt, und von welchem sie durch mechanische Mittel beinahe völlig abgeschieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit so viel Quecksilber, dass sie völlig flüssig ist, auf ein kleines Stück sämisches Leder gelegt wird, welches man um das Quecksil-

ber zusammenknüpft, und man darauf dieses Gemenge presst, so dringt das Quecksilber durch die Poren des Leders und lässt die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechanisch eingesogenes, freies Quecksilber enthält. Das durchgegangene Quecksilber ist zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt sehr wenig vom fremden Metall. Eben so verhalten sich alle anderen, erst bei höheren Temperaturen möglichen Zusammenschmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die sich öfters in allen Proportionen bewerkstelligen lassen, und welche, im Falle sie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgam unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metall, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflösungsmittel diente, abgeschieden werden würden. Die Saigerung giebt davon einen Beweis. Bei dieser Operation reinigt man ein Metall vom grössten Theil fremder Einmischungen dadurch, dass man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es gestehen würde, erhält und es darauf ausgiesst; man findet alsdann am Boden des Gefässes eine krystallisirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst gewesen waren. — Wir können also als ausgemacht annehmen, dass sich die Metalle nur in bestimmten Proportionen mit einander verbinden, aber dass diese Verbindungen in geschmolzenen Metallen auflöslich sind, beinahe so wie ein Salz in Wasser.

Quecksilber verbindet sich leicht mit den Radikalen der Alkalien und der alkalischen Erden, aber es scheint sich nicht mit denen der eigentlichen Erden und mit den Metallen, deren Oxyde jenen in chemischen Verhältnissen nahe kommen, verbinden zu können. Mit *Kalium* verbindet sich das Quecksilber zu gleichen Volumen unter Wärme-Entwickelung; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine grössere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmt proportionirte Legirung. (Vergl. den Artikel Kalium im II. Bd.)

Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, dass die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erhält sich in der Kälte flüssig. Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber, als negativem

Leiter, zerlegt wird, so schiesst in jenem ein krystallisirtes Amalgam als metallische Vegetation an.

Der Verbindung des Quecksilbers mit *Ammonium*, *Calcium* u. s. w. habe ich schon an ihrem Ort Erwähnung gethan.

Selen verbindet sich mit Quecksilber in mehreren Verhältnissen. Die Verbindung mit dem geringsten Selengehalt ist eine feste, zinnweisse Masse, welche, ohne zu schmelzen, sich in metallglänzenden Blättern sublimirt. Mit mehr Selen versetzt, sublimirt sich erst der Ueberschuss des letzteren, dann eine graue, krystallinische Masse, welche Selenquecksilber im Maximum zu sein scheint, und zuletzt kommt Selenquecksilber im Minimum. Das Selenquecksilber wird von Königswasser in der Kälte aufgelöst und in selenigsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Von Salpetersäure wird es schwierig und erst mit Hülfe von Wärme in selenigsaures Quecksilberoxydul verwandelt.

Mit *Tellur* verbindet sich das Quecksilber leicht zu einem zinnfarbenen Gemische.

Nach Bergman erhält man ein graues *Arsenik*-Amalgam, wenn 1 Th. Arsenik in einem verschlossenen Gefässe mit 5 Th. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird.

Mit *Antimon* verbindet sich das Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgam.

Die Verbindung des Quecksilbers mit *Silber* hat grosse Neigung zu krystallisiren. Sie kommt als Mineral vor, theils derb in silberweissen Massen, theils halbflüssig, theils krystallisirt in silberweissen Octaëdern und deren Abänderungen oder in Rhombendodecaëdern. Künstlich wird das Silberamalgam krystallisirt erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Th. einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Th. einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure vermischt und auf den Boden des Gefässes ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber mit 1 Th. Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in diesem eine Menge metallglänzender Krystalle angeschossen, die eine Verästelung bis zur Oberfläche der Flüssigkeit bilden, welche metallische Vegetation man ehemals Dianenbaum nannte. Die Bildung dieser Krystalle wird durch die Fällung des Silbers durch das Quecksilber veranlasst, und erfordert, dass mehr Quecksilber anwesend sei, als zur völligen Fällung nöthig ist, aber doch

nicht so viel, dass die Metallvegetation davon zum flüssigen Amalgam aufgenommen werden kann. Das krystallisirte Amalgam besteht aus 65 Proc. Quecksilber und 35 Silber, was 1 Atom Silber und 2 Atomen Quecksilber, $AgHg^2$, entspricht. Auf dem trocknen Wege macht man das Silberamalgam, indem man durch Kupfer gefälltes und geglühtes Silberpulver oder Blattsilber mit Quecksilber erhitzt. Dieses Amalgam wird zur Versilberung angewendet, wie das Goldamalgam zur Vergoldung.

Die Anwendung des Quecksilbers ist sehr mannigfaltig; es dient zum Spiegelbeleg, zur Ausziehung des Goldes und Silbers aus ihren Erzen, zum Füllen der Barometer und Thermometer, zum Vergolden etc.; zugleich ist es ein wichtiges Arzneimittel. Sein Chlorür wirkt auf den Körper als Laxirmittel, wenn es in grösserer Dose auf einmal eingenommen wird. In kleinerer Dose und längere Zeit angewandt, verursachen die Quecksilberpräparate ein eigenes Fieber, stumpfe Zähne, geschwollenes Zahnfleisch, Wunden im Inneren des Mundes, stinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluss des Speichels. Sie sind specifische Mittel gegen die syphilitischen Krankheiten, und gehören ausserdem in vielen anderen Krankheiten zu den vorzüglichsten Heilmitteln. Man giebt theils Oxydulsalze als innere Arzneimittel, oder reibt gewisse Theile der Haut mit einem Gemische von äusserst fein vertheiltem Quecksilber und Fett, dem sogenannten *Unguentum Hydrargyri simplex*, ein; man vermuthet, dass das Metall an der Oberfläche der Haut zu Oxydul, und von der Säure in der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt werde. Man hatte lange angenommen, dass diese Salbe oxydirtes Quecksilber enthalte, bis Vogel zu beweisen suchte, dass sie nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan aber bewies, dass ein Theil des Metalls sich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er schliesst aus seinen Versuchen, dass nur der aufgelöste Theil wirksam sei, und dass der bloss eingemischte metallische Theil als unnützerweise verschwendet angesehen werden könne. Er schreibt vor, eine solche Salbe auf die Art zu bereiten, dass man ein Gemisch von z. B. 1 Pfund geschmolzenem Schweinefett und 6 Drachmen Quecksilberoxydul, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang

bei einer Temperatur, die zwischen + 150° und + 160° sein muss, digeriren und nachher bis zum Erkalten reiben soll. Geht die Hitze bei der Digestion bis zu 200°, so bildet sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd; wird diese Hitze noch mehr erhöht, so geschieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze soll diese Masse 21 Gran vom Fett chemisch aufgelöstes Oxydul enthalten, das Uebrige sei nur mechanisch eingemischt. — Die Oxydsalze haben dieselben Wirkungen, wie die Oxydulsalze, aber sie äussern diese Wirkungen schneller und öfters mit einer solchen Heftigkeit, dass sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzneimittel bilden. Vergolder und Spiegelbeleger, welche sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, werden nicht selten, nach mehrjähriger Arbeit, von einer eigenen Schwäche im Muskelsystem befallen, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, dem selten abgeholfen werden kann. Für diese Personen ist es also von der äussersten Wichtigkeit, dass sie sich so viel wie möglich hüten, das Metall mit blossen Händen zu berühren, und dass die Dämpfe desselben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden; auch hat d'Arcet einen eigenen Ofen erfunden, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so, dass es mit geringem Verlust wieder erhalten werden kann.

9. Kupfer. (*Cuprum.*)

Das Kupfer gehört zu den am allgemeinsten verbreiteten Metallen. Es findet sich theils gediegen und krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, theils mit Schwefel verbunden, theils oxydirt und theils als schwefelsaures, arseniksaures, kohlensaures, phosphorsaures und kieselsaures Kupferoxyd. Seine Schwefelverbindung kommt am häufigsten vor und aus ihr wird das meiste Kupfer gewonnen. In den reichen Kupfergruben Nordamerika's und Sibiriens kommt das Kupfer oft in grosser Menge gediegen vor. Die grösste schwedische Kupfergrube liegt bei Fahlun in der Provinz Dalarna.

Das Kupfer ist seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen, und weit früher als das Eisen; es machte das Haupt-

material zu den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, die sie gewöhnlich aus mit Zinn versetztem Kupfer verfertigten. Die Griechen und die Römer erhielten die grösste Menge ihres Kupfers von der Insel Cypern, woher es den Namen *Cyprium* bekam, welches nachher in *Cuprum* umgeändert wurde.

Die gewöhnlich vorkommenden Kupfererze sind das reine Schwefelkupfer oder der sogenannte *Kupferglanz*, das kohlensaure Kupferoxyd oder der *Malachit* und die *Kupferlasur*, welche die kupferreichsten sind, aber nur selten in grosser Menge gefunden werden, und der *Kupferkies*, welcher eine chemische Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelkupfer ist. Dieses Erz wird mit noch mehr Schwefeleisen versetzt, wenn es nicht damit von der Natur hinreichend gemengt ist, so, dass das Gemenge höchstens 8 Proc. Kupfer enthält, und darauf die Masse in eigenen Oefen oder in sogenannten Röstgruben geröstet. Hierbei verbrennt der grösste Theil des Schwefels, und die Metalle werden in basische schwefelsaure Salze verwandelt, die mit der Gangart und den noch nicht gerösteten Theilen des Erzes gemischt sind. Dieses geröstete Gemenge wird, mit Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, wenn das Erz nicht eine hinreichende Menge davon enthielt, in eignen Oefen eingeschmolzen, wobei die Schwefelsäure zu Schwefel und das Kupferoxyd zu Kupfer reducirt werden. Es wird hier wieder Schwefelkupfer gebildet, während der grösste Theil des Eisens mit der Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Schlacke sich verbindet; diese besteht aus einem kieselsauren Eisenoxydul, worin der Sauerstoff des Eisenoxyduls dem der Kieselsäure an Menge gleich ist. Das Schwefelkupfer, welches am schwersten ist, sammelt sich in einer Grube am Boden des Ofens, und die leichtere Schlacke, welche obenauf schwimmt, wird abgenommen. Man sucht hierbei die Schlacke so leichtflüssig wie möglich zu erhalten, welches von richtigen Proportionen zwischen der Kieselsäure und dem Eisenoxydul abhängt, weil, wenn die Schlacke schwerflüssig ist, kleine Theile des Schwefelkupfers, die nicht schwer genug sind, um darin niederzusinken, davon zurückgehalten werden und mit der Schlacke verloren gehen. Man nennt jetzt das geschmolzene Schwefelkupfer *Kupferstein*. Es enthält noch viel Schwefeleisen.

Diese Masse wird nun zerschlagen und in eigenen, mit Dächern versehenen Oefen geröstet. Diese Operation dauert mehrere Wochen und erfordert Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter. Es verwandelt sich dabei das Kupfer in Oxyd. Man reducirt dieses Oxyd mit Kohle unter Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, deren Kieselsäure das Eisenoxydul wegnimmt, womit die Kieselsäure zur Schlacke schmilzt, und das reducirte Kupfer, welches noch Eisen, Schwefel, Silber und nicht selten Kobalt und Nickel enthält, bekommt den Namen *Schwarzkupfer* oder *Rohkupfer*. Das erhaltene Schwarzkupfer wird durch Umschmelzung in einem eigenen Ofen gereinigt, indem man ein sehr starkes Gebläse auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse spielen lässt, wobei Schwefel, Eisen und überhaupt die darin enthaltenen verbrennlicheren Stoffe oxydirt und verschlackt werden. Bei diesem Reinigungsprozess nimmt man gewöhnlich zu einem Male eine Kupfermasse, die 3 Fuss im Durchmesser hat und 2 Fuss tief ist. Nachdem man sie hinreichend gereinigt hat, rührt man sie mit einem hölzernen Stock um, und wirft dann Wasser auf die Oberfläche des gereinigten Metalls; es bildet sich dadurch eine erstarrte Scheibe, welche abgezogen wird, und dieses wird wiederholt, bis die ganze Kupfermasse auf diese Art erstarrt und abgezogen ist. Dieser Prozess wird das Gaarmachen, und das so gereinigte Kupfer Gaarkupfer oder Rosette-Kupfer genannt. Statt auf diese Weise das Kupfer in Scheiben abzuheben, hat man in einigen Ländern angefangen, es in kleine Barren zu giessen, was für die Consumenten viel bequemer ist. Bei diesem Gaarmachen stellt sich eine eigene Erscheinung ein, die noch nicht recht erklärt worden ist. Nachdem das Kupfer eine Zeit lang in Fluss gewesen ist und entblösst gestanden, wobei es von den Arbeitern fleissig abgeschäumt wird, entsteht oft eine Art von Kochen, es zerplatzen eine Menge Blasen auf der Oberfläche des Metalls und verursachen ein Spritzen von metallischem Kupfer, welches, wenn man über die Oberfläche des Metalls eine Eisenschaufel hält, als das feinste Mehl auf dieselbe herunterfällt. Man nennt dieses Kupferpulver, welches aus lauter sphärischen Körnern besteht, Spritzkupfer*).

*) Lucas, welcher fand, dass das Silber im Schmelzen Sauerstoff aufnimmt, den es im Augenblick des Erstarrens wieder abgiebt,

Das reine Kupfer hat eine hell röthlich-braune Farbe und im polirten Zustande starken Glanz. Mit schwitzigen Händen angefasst, ertheilt es denselben einen eigenen, sehr unangenehmen Geruch. Es ist eines der geschmeidigsten Metalle. Es kann zum dünnsten Blatte ausgehämmert und zum feinsten Drath ausgezogen werden. Dabei hat es doch einen sehr starken Zusammenhang, so dass ein Kupferdrath von $\frac{78}{1000}$ Zoll im Durchmesser, nach v. Sickingen, ein Gewicht von 302 Pfund tragen kann, ohne zu zerreissen. Das Kupfer schmilzt nach Daniell's Registerpyrometer bei + 1132°, was, auf Lufthermometergrade reducirt, 1091° ausmacht. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es. Nach Seebeck's Angabe gehören die Krystalle, welche sich beim Erkalten in schmelzendem Kupfer bilden, nicht zu dem regulären Systeme, sondern zu dem rhomboëdrischen, während dagegen die im Mineralreiche vorkommenden und die durch Fällung mit Eisen auf nassem Wege gebildeten (Cämentkupfer) dem regulären Systeme angehören. Nach dieser ungleichen Form nehmen die Krystalle auch ungleiche Stellen in der thermoelektrischen Reihe ein. Bei der Rothglühhitze ist es wenig geschmeidig. Das Kupfer ist einer der besten Leiter der Wärme, und diess ist vermuthlich die Ursache, wesshalb Formen, worein Kupfer gegossen werden soll, völlig trocken sein müssen; denn die geringste Feuchtigkeit verursacht eine starke Explosion, welche die glühende Masse umherschleudert. Das eigenthümliche Gewicht des Kupfers

---

hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass dieses auch mit dem Kupfer der Fall sei, woraus denn folgen würde, dass die Entwickelung von Sauerstoffgas diese Erscheinung verursache; derselbe hat die Entwickelung des Sauerstoffgases dadurch zu beweisen gesucht, dass Kupfer, in Wasser gegossen, das Wasser mit Heftigkeit umherschleudert, was von einer plötzlichen Gasentwickelung herrühren könnte. Aber Chaudet hat gezeigt, dass oxydationsfähigere Metalle als Kupfer, z. B. Zink, Wismuth, Antimon, dieselben Explosionen machen, wenn sie in glühendem Zustande in's Wasser gegossen werden, und dass ein geringer Gehalt, z. B. von 2 Proc. Kupfer im Silber, letzteres hindert, Sauerstoffgas aufzunehmen und zu spritzen. Man glaubt, dass durch das Umrühren des geschmolzenen Kupfers mit dem hölzernen Stock, wegen der daraus entwickelten brennbaren Gase, der Sauerstoff weggenommen werde.

im geschmolzenen Zustande fällt oft verschieden aus, weil es nicht selten kleine Höhlungen hat; daher kommt es auch, dass man es so verschieden angegeben hat. Das richtigste scheint 8,85 für geschmolzenes und 8,95 für geschmiedetes oder gewalztes Kupfer zu sein. Brisson giebt letzteres zu 8,878 an. Hatchett fand das eigenthümliche Gewicht des reinsten Fahluner Kupfers 8,895. Nach Herapath ist das spec. Gewicht von Rosettekupfer, welches beim Gaarmachen nicht mit einem Holzstock umgerührt wurde, nur 8,51, das des gewöhnlichen Rosettekupfers 8,843, und das von Kupfer, welches geschmolzen und im Tiegel erstarrt ist 8,9. Ich fand das spec. Gewicht von reinem geschmolzenen Kupfer 8,83; dasselbe Kupfer, in einen zwei Linien dicken Cylinder ausgezogen, hatte 8,9463, und der Cylinder nach dem Plattschlagen 8,9587 spec. Gewicht.

Das Atom des Kupfers, Cu, wiegt 395,695; das Doppelatom, Cu, 791,390.

Das Kupfer hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Kupferoxyd wird von Sauerstoffgas bei einer Temperatur reducirt, welche bei Weitem noch nicht zum Glühen reicht. Erhitzt man Kupferoxyd auf einem kleinen eisernen, an einen Kork befestigten Löffel und taucht ihn schnell in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, welche dabei durch den Kork verschlossen wird, so wird das Oxyd augenblicklich glühend, scheint zu brennen und die inneren Wände der Flasche beschlagen sich mit Wasser. Nach dem Erkalten findet man das Kupfer reducirt. Leitet man Wasserstoff langsam durch eine mit Kupferoxyd gefüllte Glaskugel, und erhitzt sie sehr gelinde, so wird die Masse reducirt, ohne dass das Kupfer glühend wird. (Kommt zu viel Wasserstoffgas auf einmal, so erhitzt sich die Masse leicht bis zum Glühen.) Das bei einer niedrigeren Temperatur als Glühhitze reducirte Kupfer hat die Eigenschaft, sich innerhalb einiger Tage auf Kosten der Luft in Oxyd zu verwandeln. Das bei der Reduction bis zum Glühen erhitzte Kupfer erhält sich metallisch. Diese Erscheinung, deren Ursache zuerst von Magnus ausgemittelt wurde (siehe die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas), ist darin begründet, dass in ersterem Falle die kleinsten Theilchen des Kupfers äusserst fein zertheilt sind, in welchem Zustande ihre Verwandtschaft

auch bei niedrigeren Temperaturen wirksam ist, und dass sie in dem letzteren Falle durch die Hitze wieder mehr zusammenhängend geworden sind, wo dann die Cohäsionskraft den Verwandtschaften entgegenwirkt. Glüht man Kupfer längere Zeit in Ammoniakgas, so verändert es seine Farbe, wie ich schon beim Ammoniak anführte, es wird gelb oder grauweiss, und so brüchig, dass es sich nicht biegen lässt. — Das Kupfer zersetzt das Wasser nicht, welche Temperatur man auch dazu anwenden mag, und wenn es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, giebt es kaum eine Spur von entwickeltem Wasserstoffgas. In Schwefelsäure löst es sich mit Entbindung von schwefligsaurem Gas, und in Salpetersäure mit Entbindung von Stickoxydgas auf. Seine Auflösungen sind blau oder grün. In der Luft wird es nicht oxydirt, wenn es nicht zugleich mit Wasser in Berührung kommt; ist diess jedoch der Fall, so bildet es da, wo die Luft es berührt, kohlensaures Kupferoxyd. Bei einer etwas erhöheten Temperatur wird es zwar oxydirt, aber es entzündet sich nicht; daher kommt es, dass das Kupfer, auch zur Härte des Stahls gebracht, nicht mit dem Feuerstein Funken giebt, denn die abgeriebenen Späne verbrennen nicht. Aus dieser Ursache bedient man sich in den Pulverfabriken des Kupfers statt des Eisens zu den meisten Instrumenten. Bei einer sehr hohen Temperatur verbrennt das Kupfer mit grünem Feuer, und in einem brennenden Strome von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas soll es, nach Thomson, mit einem blendenden Glanze brennen. Wenn Kupfer, oder dessen Oxyde, in ein Flammenfeuer geworfen werden, so erhält die Flamme eine grüne Farbe, die bei solchen Flammen, welche nicht stark leuchten, besonders schön ist. Bei gelinderem Glühen überkleidet sie sich mit einer Rinde von Oxyd, deren Farbe, nach der ungleichen Menge von Sauerstoff, verschieden ausfällt und entweder roth oder schwarz wird. Im ersten Falle war der Zutritt der Luft geringer und die Oberfläche des Kupfers ist zu Oxydul verwandelt. Man pflegt oft polirte kupferne Gefässe künstlich zu oxyduliren, wodurch sie der Luft und dem Wasser besser widerstehen; und dieses geschieht, wenn sie mit einem Gemenge von rothem Eisenoxyd und Wasser übermalt, und darauf zu einem ge-

wissen Grade erhitzt werden, worauf das Eisenoxyd abgewischt wird *).

*) Das Kupfer kann auch auf nassem Wege oxydulirt werden, und dieses mit weit geringerer Mühe, als wenn es mit Eisenoxyd behandelt wird. Zwei Theile Grünspan und ein Theil Salmiak werden in Essig aufgelöst. Die Auflösung wird gekocht, abgeschäumt und mit Wasser verdünnt, bis dass sie bloss einen schwachen Geschmack von Kupfer hat, und bei weiterer Verdünnung auch keinen weissen Niederschlag mehr absetzt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, und das Kochgefäss wird von dem sich während der Verdünnung bildenden pulverförmigen Niederschlage rein gemacht. Die Flüssigkeit wird wiederum, aber sehr schnell gekocht, damit sie sich nicht concentrirt; denn das weisse Pulver würde dann wieder sich zu bilden anfangen. Sobald sie in vollem Kochen ist, wird sie über das zum Bronziren bestimmte Stück, welches vorher fein polirt ist, gegossen. Dieses hat man in ein anderes Kochgefäss gestellt, welches sogleich auf's Feuer gesetzt wird, damit die heisse Flüssigkeit augenblicklich zu sieden anfängt. Will man Medaillen bronziren, so werden diese gegen einen Rost von Kupfer oder Holz, welcher am Boden des Gefässes mit eingesetzt worden, auf die Kante gestellt. Die Medaillen dürfen einander nicht berühren, denn die Bronzirung wird dann leicht ungleichförmig. Es versteht sich von selbst, dass sie von der Flüssigkeit ganz bedeckt werden müssen. Die Operation darf höchstens 5 Minuten fortfahren wonach die Stücke nachgesehen werden müssen. Anfangs läuft das Kupfer mit schwarzer oder mit einer sehr dunkelblauen Farbe an, die nachher in's Braunrothe und endlich in's Dunkelrothe übergeht; aber in diesem Fall ist das Oxydhäutchen gewöhnlich dick und besteht aus kleinen Schuppen, wodurch die bronzirte Oberfläche ihren Glanz verliert und ungleich wird. Sobald sie die rechte braune Farbe erhalten hat, wird das Gefäss vom Feuer genommen und die Auflösung abgegossen, wonach das bronzirte Stück mehrere Male nach einander mit vielem Wasser abgespült und auf's Sorgfältigste abgetrocknet wird; denn wenn die geringste Spur der Kupferauflösung zurückbleibt, so bildet sich Kupfergrün, wenn man die Oberfläche mit der Luft in Berührung kommen lässt. Wenn man eine grosse Menge Medaillen hat, die eine gleiche Farbe erhalten sollen, müssen auch diese auf einmal aus der Auflösung herausgenommen werden, denn sonst werden die am längsten zurückgebliebenen dunkler. Da man nicht alle geschwind genug abtrocknen kann, wird die ganze Menge gegen die Einwirkung der Luft unter Wasser aufbewahrt, und man nimmt eine nach der anderen heraus. Ueberhaupt kann man beinahe niemals die Kupferauflösung zu schwach machen, man hat davon keinen Nachtheil. Das Bronziren geht nur etwas langsamer, aber um so viel sicherer. Ist im Gegentheil die Auflösung zu stark,

Das Kupfer hat 3 Oxydationsstufen, das Oxydul, das Oxyd und das Superoxyd.

1. *Kupferoxydul.* Es ist von Chenevix entdeckt worden. Es findet sich als Mineral (Rothkupfererz genannt), theils in derben, braunrothen, durchscheinenden Massen, theils krystallisirt in regulären Octaëdern und mit rubinrother Farbe durchscheinend. Ihr spec. Gewicht ist, nach Leroyer und Dumas, 5,75, nach Herapath 6,05. Künstlich kann das Kupferoxydul auf verschiedenen Wegen erhalten werden; erstlich, wenn man ein inniges Gemenge von 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. Spritzkupfer oder feinen Kupferfeilspänen in einem bedeckten Tiegel glüht; oder besser, wenn dünne Kupferblechstücke schichtweise zwischen dünne Lagen von Kupferoxyd gelegt und in einem bedeckten Tiegel einer starken Glühhitze ausgesetzt werden. Das Oxyd verwandelt sich dabei in Oxydul, und das überschüssige Kupfer, welches sich nicht damit vermischt, kann leicht weggenommen werden. Eine andere einfache, im Grossen ausführbare Bereitungsart dieses Oxyds besteht darin, dass man Kupferhammerschlag oder Glühspan mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, welche das eingemengte Oxyd auflöst und das Oxydul zurücklässt, wovon die dünneren Flitter öfters durchsichtig sind. Nach Liebig und Wöhler schmilzt man Chlorkupfer, so dass es sich unter Chlorentwickelung in Chlorür verwandelt, pulvert dieses, vermischt es mit trocknem kohlensauren Natron und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten zieht man das Salz mit Wasser aus, wäscht das zurückbleibende Oxydul aus und trocknet es.

Krystallisirt kann man, nach Becquerel, das Kupferoxydul erhalten, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd durch eine so schwache hydroelektrische Kraft zersetzen lässt, dass das Kupferoxyd nur bis zu Oxy-

---

so überkleidet sich das polirte Kupfer mit einer dicken Lage des weissen Niederschlages, welcher in der Luft eine grüne Farbe annimmt, und nun muss das zum Bronziren bestimmte Stück umpolirt werden, denn man kann die grüne Lage nur durch Scheuern wegschaffen. Sobald die Bronze beim Abwischen mit einem Stück Leinwand fleckweise fortgeht, ist die Auflösung zu stark gewesen. Eine durch Einkochen concentrirte Auflösung kann wieder verdünnt werden. Hierbei wird gewöhnlich ein wenig Essig zugesetzt.

dul reducirt wird. Man füllt in dieser Absicht ein langes und schmales Gefäss mit der Auflösung an, schüttet auf den Boden ein wenig Kupferoxyd, und stellt dann in dieses einen blanken Kupferstreifen; alsdann verschliesst man das Gefäss luftdicht. Als schwache Salzbase wird das Kupferoxyd in Berührung mit dem elektronegativen Kupfer elektropositiv und es setzen sich im Verlauf mehrerer Monate auf letzterem kleine, glänzende, würfelförmige Krystalle von rother Farbe ab, die Kupferoxydul sind. Von dieser Art findet es sich auch zuweilen auf antiken kupfernen Gegenständen, die in der Erde gelegen haben.

Das künstlich dargestellte Kupferoxydul ist ein bräunlich rothes Pulver, welches von der Luft nicht verändert wird. Gleich den Oxydulen des Goldes und Platins hat es Eigenschaften der Suboxyde und der Oxydule. Mit verdünnten Säuren übergossen, wird es in Oxyd und in metallisches Kupfer zersetzt; Salpetersäure löst es mit Entwickelung von Stickoxydgas auf, wobei es in Oxyd verwandelt wird. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es unverändert zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit auf, deren Farbe aber dieser Verbindung fremd ist, und die sich daher bald klärt und farblos wird. Aus dieser Auflösung wird es durch die kaustischen Alkalien mit hochgelber Farbe niedergeschlagen; dieser gelbe Körper ist *Kupferoxydulhydrat*, welches an der Luft sich bald zu Oxyd verändert, und welches nicht ohne besondere Sorgfalt völlig ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne oxydirt zu werden. Es wird auch zum Theil gebildet, wenn kaustisches Ammoniak mit metallischem Kupfer digerirt wird. Diese Auflösung erhält sich in verschlossenen Gefässen farblos, aber an der Luft wird sie oxydirt und nimmt eine blaue Farbe an. Diess geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, dass, wenn man in einem etwas dünnen Strahl die Flüssigkeit einige Fuss hoch aus einem Gefäss in ein anderes giesst, die ausgegossene Flüssigkeit blau wird, ehe sie in das Gefäss herunterkommt. Legt man in die blau gewordene Flüssigkeit ein Kupferblech und verschliesst das Gefäss, so verliert sie nach einiger Zeit ihre Farbe wieder dadurch, dass das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt wird; und diess kann abwechselnd wiederholt werden, so lange das Ammoniak nicht gesättigt ist. Das Kupferoxydul

kann mit Glasflüssen zusammengeschmolzen werden und färbt sie rubinroth, wobei es jedoch schwer ist, seine Oxydirung zu verhindern, wodurch das Glas eine grüne Farbe erhält. In Glasflüssen erkennt man vor dem Löthrohr die Gegenwart des Kupfers, wenn dessen Farbe auch gar nicht erkennbar ist, dadurch, dass man auf den vor dem Löthrohr geschmolzenen Fluss ein wenig Zinn legt, welches in einem Augenblick das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, wovon die Perle beim Erkalten roth wird. War der Kupfergehalt gering, so wird sie durchsichtig; aber von einem grösseren Gehalte wird sie undurchsichtig. Die Einmischung fremder Metalle macht die Farbe öfters dunkel, beinahe schwarz.

In dem Kupferoxydul sind 100 Th. Kupfer mit 12,63 Th. Sauerstoff verbunden; es besteht also aus 88,78 Proc. Metall und 11,22 Sauerstoff, oder aus 1 Doppelatom Kupfer und 1 At. Sauerstoff, Ċu, und sein Atom wiegt 891,390.

2. *Kupferoxyd.* Man erhält es durch Glühen von Kupfer bei freiem Luftzutritt, oder durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd. Das auf ersterem Wege gebildete Oxyd ist bedeutend dichter und schwerer, und hat 6,4 spec. Gewicht. Es ist kohlschwarz und behält seine Schwärze im feinsten Pulver. Bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt es und wird im Bruch krystallinisch. Nach Becquerel's Angabe erhält man es folgendermaassen krystallisirt: In einem Silbertiegel schmilzt man 1 Th. Kupferoxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat zusammen, indem man die Masse einige Minuten lang glühen und alsdann langsam erkalten lässt. Je langsamer diess stattfindet, um so grösser werden die Krystalle. Mit Wasser zieht man alsdann das Kalihydrat aus, wobei ein Theil des Kupferoxyds in stark metallisch glänzenden, tetraëdrischen Krystallen zurückbleibt, von denen der pulverförmige Theil leicht abgeschlämmt werden kann. Becquerel schreibt hierzu Kalihydrat vor, welches mit Alkohol gereinigt ist, weil man, wenn es kohlensaures oder schwefelsaures Kali enthält, kaum Spuren von Krystallen bekomme. Den Vorgang bei dieser Krystallbildung erklärt er so, dass das geschmolzene Kali Kupferoxyd auflöse, welches einen entsprechenden Antheil Wasser austreibe, dass sich aber alsdann das Kali allmählig in Superoxyd verwandele und das gelöste Oxyd wieder absetze. Wahrschein-

scheinlicher ist es jedoch, dass das schmelzende Kalihydrat um so mehr Oxyd auflöse, je heisser es ist, und dass beim Erkalten das Oxyd daraus, wie aus einem anderen erkaltenden Lösungsmittel, krystallisire. Giebt man hierbei zu starke oder zu lange anhaltende Hitze, so geschieht es leicht, dass man, statt Oxyd, kleine ziegelrothe Oxydulkrystalle erhält.

Wird Kupferoxyd vor'm Löthrohr auf der Kohle erhitzt, so schmilzt es in der Oxydationsflamme; in der Reductionsflamme aber wird es mit einer kleinen Detonation zu einem Kupferkorn reducirt.

Wird eine Auflösung von Kupfer durch Eintröpfeln in eine kalte Lauge von kaustischem Kali gefällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, welcher *Kupferoxydhydrat* ist, und welcher sich zwar in der Luft erhält, aber bei der Wärme des kochenden Wassers zersetzt wird, selbst wenn er sich im Wasser befindet, und schwarzes Oxyd giebt. Man bedient sich des Kupferoxydhydrats, wegen seiner schönen blauen Farbe, als Malerfarbe; aber da es im Trocknen leicht schwarz wird, so ist es schwer zu bereiten. Palmstedt hat gefunden, dass die Bereitung dieses Hydrats am besten gelingt, wenn kohlensaures Kupferoxyd, welches vorher mit kochendheissem Wasser behandelt worden ist, mit kaustischem Kali übergossen wird. Man bekommt es dann körnig, schwer, und leicht auszuwaschen. Ein Zusatz von Leim oder Eiweiss macht, dass es sich im Trocknen sicherer erhält. Die alkalische Flüssigkeit löst dann eine Portion mit Leim verbundenes Kupferoxyd auf, und die Auflösung erhält eine schöne violette Farbe.

Das Kupferoxyd wird leicht und mit Wärmeentwickelung von den Säuren aufgelöst, aber kaustisches Kali oder Natron lösen es nicht auf dem nassen Wege auf; werden dagegen sowohl diese Alkalien, als die alkalischen Erden, damit bis zum Glühen erhitzt, so verbinden sie sich damit und die Verbindung ist grün oder blau. Das Kupferoxyd treibt auf diese Weise die Kohlensäure in der Glühhitze aus. Diese Verbindungen werden vom Wasser zersetzt, welches das Alkali ohne allen Kupfergehalt auszieht und das Kupferoxyd zurücklässt. Kaustisches Ammoniak löst die Salze des Kupferoxyds mit einer schönen dunkelblauen Farbe auf. Wenn man in einem Gefässe, welches sogleich verschlossen wird,

reines Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak übergiesst, so wird wenig oder nichts vom Oxyd aufgelöst und das Alkali wird kaum gefärbt; aber setzt man nur einen einzigen Tropfen eines Ammoniaksalzes, z. B. von kohlensaurem Ammoniak, zu und schüttelt das Gemenge, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine tief blaue Farbe an, die bis zur Undurchsichtigkeit übergeht. Diess scheint zu beweisen, dass das, was man gewöhnlich als eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angesehen hat, in der That Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak sind. Wenn man einer solchen Auflösung kaustisches Kali in ziemlicher Menge zusetzt, so schlägt sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe und körnig daraus nieder, und die Flüssigkeit wird farblos, wenn das Kali in hinreichender Menge zugegen war. Der Niederschlag erfolgt nicht immer sogleich, sondern erst nach einer Weile. Die rückständige klare Flüssigkeit enthält so wenig Kupfer, dass es von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen wird, aber sie nimmt einen Stich in's Gelbbraune davon an. Diese Wirkung von kaustischem Kali scheint zum Theil davon herzurühren, dass sich das Kali mit der in der ammoniakalischen Auflösung befindlichen Säure verbindet, wodurch das Ammoniak sein Vermögen, das Oxyd aufgelöst zu halten, verliert. Es hängt jedoch nicht allein davon ab, weil sonst eine geringe Quantität Kali hinreichend wäre, den Niederschlag zu bewirken, wogegen jetzt um so mehr Kali nöthig ist, als Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist.

Das Kupferoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und ertheilt ihnen eine grüne Farbe, welche unter gewissen Umständen blau wird. Die blaue Farbe, welche man auf Gemälden aus den Zeiten der Römer gefunden hat, ist ein blaues Glas in grobem Pulver gewesen, dessen Farbestoff Kupferoxyd ist. Kupferoxyd wird von den Oelen mit grüner Farbe in dem Grade aufgelöst, dass Oel, in kupfernen Gefässen aufbewahrt, sich davon grün färbt. Diesen Umstand benutzt man zuweilen zur Entdeckung eines Kupfergehalts im Branntwein, worin eine sehr geringe Menge Kupfer nicht immer so leicht zu entdecken ist. Man legt nämlich ein kleines Stück Butter in eine grössere Masse von Branntwein. War derselbe kupferhaltig, so ist die Butter

von aufgenommenem Kupferoxyd gewöhnlich nach 24 bis 48 Stunden grünlich geworden.

Im Kupferoxyd sind 100 Theile Metall mit 25,266 Sauerstoff verbunden, es enthält also 79,83 Proc. Kupfer und 20,17 Procent Sauerstoff, oder es besteht aus 1 Atom Kupfer und 1 Atom Sauerstoff, Ċu, und sein Atom wiegt 495,695.

3. *Kupfersuperoxyd;* es ist von Thénard entdeckt worden. Man erhält es, wenn gelatinöses und nicht körniges Kupferoxydhydrat, welches nicht angefangen hat, schwarz zu werden, bei 0° Temperatur mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, welches nicht mehr als höchstens 8mal das Volumen der Flüssigkeit Sauerstoffgas enthalten darf, aber wohl mehr verdünnt sein kann, übergossen wird. Man mischt es sorgfältig, wobei die Farbe des Hydrats erst eine grünliche und endlich, wenn das Superoxyd fertig ist, eine dunkel gelbbraune Farbe annimmt. Man muss überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd anwenden; wenn aber das Kupfer überoxydirt ist, fängt Sauerstoff an, sich zu entwickeln, welches durch Verdünnung mit Wasser sogleich gehemmt werden muss, weil sonst auch das Kupfersuperoxyd am Ende zersetzt wird. Dieses wird mit Wasser abgespült, zwischen Papier gepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Im nassen Zustande wird es, mit Entwickelung von Sauerstoffgas, bald von selbst zersetzt, und dieses geht noch geschwinder durch Zusatz von kaustischem Alkali vor sich. Man kann es in trockener Form verwahren, aber es wird doch bei einer Temperatur zersetzt, die den Siedpunkt des Wassers nicht erreicht. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es, und das Kupfer wird reducirt. Im Wasser ist es ganz unauflöslich, und verändert nicht die Farbe des Lackmus. Durch Säuren wird es zersetzt und es bilden sich dabei Kupferoxydsalze und Wasserstoffsuperoxyd. Es scheint hieraus zu folgen, dass dieses Superoxyd chemisch gebundenes Wasser enthält, wenigstens vor dem Trocknen. Thénard fand, dass das Kupfer darin doppelt so viel Sauerstoff als im Oxyd enthält; auf 100 Metall enthält es also 50,53 Sauerstoff, oder es besteht aus 1 At. Kupfer und 2 At. Sauerstoff, Ċu, und sein Atom wiegt 595,695. Die Quantitäten des Sauerstoffs in den drei bekannten Oxydationsstufen des Kupfers verhalten sich also wie 1, 2 und 4.

Schwefelkupfer. Mit dem Schwefel verbindet sich das Kupfer in mehreren Proportionen. 1. *Kupfersulfuret.* Es entsteht unter Feuererscheinung, wenn man Schwefel und Kupfer zusammenschmilzt, oder wenn man in Schwefelgas dünnes Kupferblech hält, welches sich darin entzündet und zu dem Sulfuret verbrennt. Es ist schwärzlich bleigrau, metallisch glänzend, öfters krystallinisch und leichtflüssiger als Kupfer. Sein spec. Gewicht ist 5,79. Es besteht aus 79,73 Proc. Kupfer und 20,27 Proc. Schwefel, oder aus 1 Doppelatom Kupfer und 1 At. Schwefel, $\dot{C}u$, und sein Atom wiegt 992,555. — Ich habe schon angeführt, dass diese Verbindung theils rein, als sogenannter Kupferglanz, und theils in Verbindung mit Schwefeleisen in der Natur vorkommt. Man nennt letztere Verbindung Kupferkies, und sie enthält beide Schwefelmetalle in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die dunkelgelben Arten enthalten das meiste Kupfer. Bei den Schwefelverbindungen des Eisens werde ich auf ihre atomistische Zusammensetzung zurückkommen. Das Schwefelkupfer kommt ferner auch mit Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth chemisch verbunden im Mineralreich vor, in welchen Verbindungen der Schwefel mehrentheils zwischen dem Kupfer und dem anderen Metall gleich vertheilt ist.

Das Kupfersulfuret ist eine starke Schwefelbase. Durch Glühen in Wasserstoffgas wird es nicht zersetzt. Nach Berthier's Versuchen scheidet sich das Kupfer daraus ab, wenn man es mit kohlensaurem Kali und Kohle zusammenschmilzt; ohne Hinzufügung von Kohle zersetzt es sich nicht. Der Kupferkies dagegen giebt auf diese Art kein Kupfer, selbst wenn man Kohle zusetzt.

2. *Kupferbisulfuret.* Es entsteht durch Fällung eines aufgelösten Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoffgas. Der Niederschlag ist anfangs bräunlich schwarz, wird aber nachher schwarz. Nach dem Trocknen bekommt er ein grünliches Ansehen und röthet ein befeuchtetes Lackmuspapier, worauf er gelegt wird; er hat jedoch keinen sauren Geschmack. Diese Eigenschaft, beim Trocknen sauer zu werden, ist also hier nicht so ausgezeichnet wie beim Schwefelplatin. Erhitzt giebt er ein wenig Feuchtigkeit, schweflige Säure, Schwefel und Kupfersulfuret. Von kaustischem Alkali wird

er nicht aufgelöst, auch nicht von Schwefelkalium auf dem nassen Wege, selbst nicht von Ammonium - Sulfhydrat. Schmilzt man aber Fünffach - Schwefelkalium mit Kupfer, so erhält man eine Verbindung von Kupferbisulfuret mit Schwefelkalium; von Wasser wird das letztere aufgelöst, und das Kupferbisulfuret bleibt gewöhnlich in feinen, bläulichen, glänzenden Krystallen zurück. Es ist ebenfalls eine Schwefelbase. Es enthält doppelt so viel Schwefel als das Sulfuret, oder 66,296 Proc. Kupfer und 33,704 Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Kupfer und 1 At. Schwefel, $\dot{Cu}$, und sein Atom wiegt 596,86.

Wenn man die Auflösung des 2-, 3-, 4- oder 5fach-Schwefelkaliums mit einem Kupferoxydsalze vermischt, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochendheissem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher im Trocknen schwarz wird. In noch nassem Zustande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlensauren Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im angewandten Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 4- bis 10mal so viel Schwefel als im Kupfersulfuret verbunden sein, ohne dass dieses auf die äusseren Eigenschaften der Verbindung einen bemerklichen Einfluss hat.

Phosphorkupfer. Mit Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht. Die Verbindung ist hellgrau, metallglänzend, hart, spröde und leichtflüssiger als Kupfer. Durch Röstung wird es leicht zersetzt. Streut man Phosphor auf glühende Kupferspäne, so schmilzt das Gemenge bald zur spröden, hellgrauen Masse, die $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Phosphor enthält, und wenn diese Masse nachher unter einer Decke von geschmolzenem Glase einer fortwährenden Hitze ausgesetzt wird, so entweichen $\frac{5}{6}$ des aufgenommenen Phosphors und man erhält eine Verbindung, die nicht mehr von der Hitze allein zerstört wird, und 7,7 Proc. Phosphor enthält. Wenn man Kupferoxyd, Kupferbisulfuret oder Kupferchlorid gelinde in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so bildet sich Wasser, oder Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoffsäure, und ein Phosphorkupfer, welches aus 75,16 Proc. Kupfer und 24,84 Phosphor, oder aus 3 At. Kupfer und 2 At. Phosphor, Cu^3P^2, besteht, und sich durch Oxydation in anderthalb phosphorsaures Kupfer-

oxyd verwandelt. Erhitzt man in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas Kupferoxydul, Kupfersulfuret oder Kupferchlorür, so erhält man ein anderes Phosphorkupfer, welches halb so viel Phosphor als das vorhergehende enthält, und also aus 85,82 Proc. Kupfer und 14,18 Phosphor, oder aus 3 At. Kupfer und 1 At. Phosphor, Cu^3P, besteht.

Leitet man in die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. in die von schwefelsaurem Kupferoxyd, einen Strom von Phosphorwasserstoffgas, so entsteht langsam und schwer ein schwarzer Niederschlag von Phosphorkupfer, welcher mit dem auf trocknem Wege mit demselben Gas und Kupferoxyd gebildeten gleiche Zusammensetzung hat, nämlich Cu^3P^2; er besitzt aber ganz andere Eigenschaften. Wird er gelinde erhitzt, so geht seine schwarze Farbe in eine kupferrothe über, und er sieht dann wie reines Kupfer aus; vor'm Löthrohr wird er nicht grau und giebt keine von Phosphor gefärbte Flamme, wie es mit dem auf trocknem Wege bereiteten der Fall ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird er nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und von heisser concentrirter Schwefelsäure. Dieses Verhalten deutet auf zwei isomerische Modificationen.

Eine mit Phosphor noch mehr gesättigte Verbindung bekam H. Rose, als er neutrales phosphorsaures Kupferoxyd über der Spirituslampe so lange in einem Strom von Wasserstoffgas glühte, als sich noch Wasser bildete. Die Masse wurde zuerst gelblich, zuletzt aber schwarzgrau krystallisirt. Sie besteht aus 1 At. Kupfer und 1 At. Phosphor, CuP. — Durch eine geringe Beimischung von Phosphor wird das Kupfer so hart, dass es zu schneidenden Instrumenten geschliffen werden kann *).

Auch *Kohlenstoff* verbindet sich mit dem Kupfer. Ein geringer Kohlengehalt macht es spröde und theilt ihm Eigenschaften mit, wodurch es zur Verarbeitung unbrauchbar wird; doch wird er durch Umschmelzen leicht weggebrannt. Man kennt keine Verbindung des Kupfers mit dem *Wasserstoff*.

*) Ich habe ein von phosphorhaltigem Kupfer verfertigtes Federmesser gesehen, welches die Hrn. v. Helwig und Hjelm hatten machen lassen; es hatte die Farbe des Kupfers, lief aber an der Luft allmählig schwarz an.

Mit dem *Kiesel* verbindet sich das Kupfer, wenn sie zusammen reducirt werden.

Kupferlegirungen. Mehrere Legirungen des Kupfers sind durch ihre ausgedehnte Anwendung von der grössten Wichtigkeit. Seine Verbindungen mit den Radikalen der Erden und der Alkalien sind noch unbekannt.

Kupfer und *Selen* verbinden sich mit derselben Feuererscheinung, die bei der Verbindung des Kupfers mit dem Schwefel stattfindet. Die Verbindung ist schon lange vor dem Glühen flüssig. Sie ist dunkel-stahlgrau von Farbe, hat einen dichten Bruch und gleicht, dem Ansehen nach, dem Kupfersulfuret. Geröstet wird sie schwer zersetzt, giebt anfangs viel Selen, aber wird darauf langsam verändert, und giebt noch nach einem langwierigen Feuer eine ungeschmeidige, im Bruch dunkelgraue Metallmasse. Das Selenkupfer kommt in der Natur vor, und ist bei der Kupfergrube zu Skrickerum in Småland und auf dem Harz, gefunden worden. Wenn ein Kupferoxydsalz mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man eine Verbindung, die doppelt so viel Selen als die vorhergehende enthält. Sie ist schwarz, wird im Trocknen grau und hat einen grauen, metallglänzenden Strich. Destillirt giebt sie die Hälfte ihres Selens ab, und es bleibt die erstgenannte Verbindung zurück.

Das Kupfer verbindet sich mit dem *Arsenik*, aber es behält dieses nicht, sondern der grössere Theil desselben verdampft wieder. Man erhält diese Verbindung, wenn metallisches Arsenik auf glühendes Kupfer geworfen wird, oder wenn ein Gemenge von arseniger Säure, Kohlenpulver und Kupferspäne, unter einem Fluss von Glas, geschmolzen wird. Die Verbindung ist weiss, spröde und läuft in der Luft an. Durch langes Brennen in offenem Feuer entweicht das meiste Arsenik, das Kupfer wird geschmeidiger, doch hat der letzte Rückstand noch einen Stich in's Gelbe.

Gleiche Theile Kupfer und *Silber* geben ein gelbes, messingähnliches Metallgemisch, das von 2 Procent Arsenik eine silberweisse Farbe erhält, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren. Von 5 Procent Arsenik wird es spröde.

Mit *Molybdän* giebt das Kupfer eine blassrothe, etwas dehnbare Legirung, wenn nicht das Molybdän vorschlägt.

Mit *Wolfram* verbindet sich das Kupfer zur dunkelbrau-

nen, porösen Masse, die etwas geschmeidig ist. Mit *Titan* hat man keine Verbindung hervorbringen können.

Mit *Antimon* schmilzt das Kupfer leicht zusammen und giebt eine blassrothe Verbindung, wenn die Quantität des letzteren gering war. Gleiche Theile geben eine spröde Metallmasse von violetter Farbe.

Die Verbindungen des *Goldes*, des *Platins* und des *Silbers* mit dem Kupfer habe ich schon bei diesen Metallen angeführt.

1 Th. *Iridium* schmilzt mit 4 Th. Kupfer zu einem blassrothen, geschmeidigen Gemische zusammen. Ein Zusatz von ungefähr $\frac{1}{8}$ Zink macht dasselbe silberähnlich und sehr politurfähig.

Mit dem *Quecksilber* verbindet sich das Kupfer sehr schwer. Um ein Kupferamalgam zu erhalten, schlägt man Kupfer aus seiner Auflösung durch Zink nieder, und wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, oder man reducirt Kupferoxyd mit Wasserstoffgas, und übergiesst das vertheilte Kupfer mit einigen Tropfen salpetersauren Quecksilberoxyduls, wovon es amalgamirt wird; man reibt es darauf mit seinem 3fachen Gewicht Quecksilber, und erhitzt endlich das Gemisch in einem Tiegel. Das Amalgam hat eine hellrothe Farbe.

Von den Verbindungen des Kupfers mit *Zink* und *Zinn* zu Messing, Bronze, Kanonen- und Glocken-Metall werde ich bei diesen Metallen sprechen. Ich will jedoch hier über den Ueberzug von Zinn (Verzinnung), den man den kupfernen Gefässen giebt, einige Worte sagen. Die inwendige Seite des Kupfers wird ganz gereinigt und mit feinem Sande gescheuert, so dass die Oberfläche völlig metallisch wird. Darauf wird die Oberfläche entweder mit einer concentrirten Auflösung von Salmiak bestrichen, oder sie wird mit Harz überpudert, oder man macht beides, worauf das kupferne Gefäss über dem Feuer erhitzt wird, so dass es auf allen Punkten die Hitze von schmelzendem Zinn, oder etwas darüber, annimmt. Der Salmiak dient zur Auflösung des Kupferoxyduls, welches sich dabei bildet, und das Harz wird zugesetzt, um es zu reduciren. Nun giesst man geschmolzenes Zinn ein, welches mit einem groben Wischlappen auf der Oberfläche des Kupfers umhergerieben wird, bis dass

sich diese mit einem Häutchen von Zinn überall bedeckt hat, worauf das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Diese Operation ist so einfach, und es ist von so grosser Wichtigkeit, dass sie von Zeit zu Zeit auf Kochgefässen von Kupfer erneuert werde, dass man in letzteren Zeiten angefangen hat, sie von Dienstboten verrichten zu lassen.

Die Anwendbarkeit des Kupfers in dem Haushalt, in den Künsten und Gewerben zu beinahe unzähligen Bedürfnissen ist allgemein bekannt. Man bedient sich seiner farbigen Oxyde und Salze zu Farben, und mehrere davon sind Arzneimittel. Sie sind stark zusammenziehend und stärkend, erregen in grösseren Dosen Erbrechen und in einer noch grösseren Menge eingenommen, äussern sie giftige Wirkungen, Kolikschmerzen, Erbrechen, Diarrhöe u. s. w. Das beste Mittel, diese Folgen zu heben, ist eine starke Auflösung von Zucker in Wasser, die in Menge eingenommen wird. Die Wirkung des Zuckers ist hierbei so kräftig, dass, nach Orfila's Versuchen, eine Dose Grünspan, die innerhalb 2 Stunden einen Hund getödtet haben würde, ihm keine Art von Uebelsein verursacht, wenn sie mit viel Zucker gemischt ist. Duval injicirte in den Magen eines Hundes 4 Loth Grünspan, in Essig aufgelöst, und nach einigen Minuten injicirte er 8 Loth Zuckersyrup, welches mit einem Zwischenraum von einer halben Stunde noch 2mal wiederholt ward, so, dass also 24 Loth Syrup eingegeben wurden. Die Symptome von Vergiftung, welche sich anfangs einstellten, hörten auf und der Hund blieb gesund. Aeusserlich wirken seine Präparate, in geringer Quantität, zusammenziehend, und in grösserer reizend oder selbst als Aetzmittel. Als Arzneimittel werden von den Salzen des Kupfers gebraucht das schwefelsaure, essigsaure und basisch essigsaure Kupferoxyd, und das basische Doppelsalz aus Ammoniak, Kupferoxyd und Schwefelsäure.

10. Uran. (*Uranium.*)

Das Uran ist 1789 von Klaproth entdeckt worden. Er fand es in dem am häufigsten vorkommenden Uran-Mineral, in der sogenannten Pechblende von Johann-Georgenstadt, welche hauptsächlich aus Uranoxydul besteht. Später fand

man auch das Oxyd an demselben Orte. Mit Phosphorsäure verbunden, ist es im Uranit enthalten, und in geringerer Menge findet es sich noch in einigen anderen Mineralien. Es ist im Allgemeinen eines der seltener vorkommenden Metalle.

Das Uran gehört zu den am leichtesten reducirbaren Metallen; da es aber äusserst strengflüssig zu sein scheint, so glaubte man, es wäre auch eben so schwer herzustellen. Klaproth erhielt, durch Reduction im Kohlentiegel bei sehr strenger Hitze, eine graue, fest zusammenhängende, harte und poröse Masse, die durch die Feile Metallglanz und eine stahlgraue Farbe annahm, und in der Löthrohrflamme nur wenig verändert wurde. Richter wandte zur Reduction des Urans 300 Gran Oxyd, 150 Gran Kohlenpulver, 360 Gran Kali und 240 Gran Kieselsäure an, welche er der Hitze einer gewöhnlichen Eisenprobe aussetzte, und wodurch er einen wohlgeflossenen Regulus erhielt, der 80 Gran wog. Dieser hatte eine glatte Oberfläche, stahlgraue Farbe und zeigte Spuren einer netzförmigen Krystallisation. Er war sehr spröde und von einem feinkörnigen Bruch. Es lässt sich vermuthen, dass Klaproth's Regulus Kohlenuran war, und dass der von Richter zugleich Kiesel und vielleicht Kalium enthielt. Bucholz, der gefunden hatte, dass das Uranoxyd nur sehr wenig Sauerstoff enthält, mischte 100 Gran des Oxyds mit 5 Gran Kohlenpulver und bedeckte die Masse in einem Tiegel mit einer Schicht von gepulverter Kohle. Der Tiegel wurde nachher während 3 Stunden der strengsten Hitze, die man hervorzubringen vermochte, ausgesetzt. Das Oxyd hatte eine nicht geflossene, aber zusammengesinterte Masse von kleinen, leicht trennbaren, schwach metallischglänzenden Krystallen geliefert. Diese Krystalle waren an der Luft unveränderlich, sehr spröde, entzündeten sich beim Erhitzen und verglimmten zu grünem Oxyd. Ihr eigenthümliches Gewicht war = 9,00.

Später fand Arfvedson, dass das Uranoxyd in einer gläsernen Röhre sehr leicht reducirt wird, wenn man einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet, während das Oxyd über der Flamme einer Weingeistlampe gelinde glüht. Es reducirt sich dabei leichter als Bleioxyd. Im reducirten Zustande stellt es ein zimmtbraunes, nicht metallisches Pulver

dar. Nimmt man aber statt des Oxyds das Doppelsalz von Uranchlorid und Chlorkalium, und glühet es in einem Strom von Wasserstoffgas, so schmilzt das Salz, und das Uran wird aus dem geschmolzenen Salze reducirt, indem sich Chlorwasserstoffsäuregas entbindet. Das reducirte Uran setzt sich dann in kleinen, regelmässigen octaëdrischen Krystallen ab, welche man durch Auflösung des Chlorkaliums in Wasser rein ausscheiden kann. Diese Krystalle haben sehr starken Metallglanz und eine dunkelgraue oder beinahe schwarze Farbe. Betrachtet man sie im Sonnenlichte durch ein Vergrösserungsglas, so findet man sie durchsichtig und dunkelbraun. Durch Pulvern verlieren sie ganz das metallische Ansehen und geben ein nicht metallisches, dunkelrothes Pulver, dessen dunklere Farbe Arfvedson davon herleitet, dass es sich in einem Zustande grösserer Dichtigkeit befinde, als das aus dem reinen Oxyd reducirte. — Das metallische Uran hat daher die Eigenschaft mit dem Selen, dem Tantal, dem Titan und einigen anderen Metallen gemein, nur im geschmolzenen oder krystallinischen Zustande metallisch zu erscheinen. Die Eigenschaft, durchscheinend zu sein, theilt es mit dem Selen. — In Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist es unauflöslich, auch wenn die Säuren concentrirt sind. Von Salpetersäure aber wird es leicht und mit Entbindung von Stickoxydgas aufgelöst. Es wird aus seinen Auflösungen weder von anderen Metallen, noch, so viel man weiss, durch die Einwirkung der elektrischen Säule reducirt.

Das Atom des Urans wiegt 2711,358, und wird mit U bezeichnet; das Doppelatom, Ü, wiegt 5422,715.

Uranoxyde. Wir kennen von diesem Metall nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd. 1. *Uranoxydul* erhält man am vortheilhaftesten aus der Pechblende, welche aber, nach Arfvedson's Versuchen, mehrere andere Metalle, wie Blei, Kupfer, Kobalt, Zink, Eisen und Arsenik nebst Schwefel, enthält, und von welchen die meisten in grösserer oder geringerer Menge in den vor Arfvedson untersuchten Uranoxyden vorhanden gewesen sind. Nach Arfvedson wird das Oxydul aus der Pechblende folgendermaassen erhalten: Man löst das Mineral in Königswasser auf, giesst die Auflösung vom Schwefel und von der unaufgelösten Bergart ab, und leitet durch die Flüssigkeit einen

Strom von Schwefelwasserstoffgas. Es entsteht dadurch ein braunrother Niederschlag, der eine Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelkupfer und Schwefelblei ist; nachher, wenn die letztgenannten Körper ganz ausgefällt sind, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Der Niederschlag wird abgeschieden, der Schwefelwasserstoff durch Kochen aus der Flüssigkeit ausgetrieben und das Eisen mittelst Salpetersäure in Oxyd verwandelt. Die Flüssigkeit wird mit kaustischem Ammoniak gefällt und der Niederschlag, der nun aus Uranoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd besteht, wird nach dem Auswaschen mit verdünntem kohlensauren Ammoniak übergossen, welches das Eisenoxyd unaufgelöst hinterlässt. Die gelbe Auflösung wird nun so lange gekocht, bis alles kohlensaure Ammoniak verflüchtigt ist, wobei das Uranoxyd sich niederschlägt. Es wird nun gewaschen, getrocknet und geglüht; das geglühete Oxyd wird mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und wenn es ganz zu einem sehr feinen, dunkelgrauen Pulver zergangen ist, wird es auf das Filtrum genommen und gut ausgewaschen. Das Glühen des gelben Oxyds und die nachherige Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gründen sich darauf, dass das reine Uranoxyd im Feuer in Uranoxydul verwandelt wird, dass aber der Theil davon, der mit einer Salzbasis in Verbindung ist, seinen Sauerstoff behält und eine Art Salz bildet, worin das Uranoxyd die Säure vorstellt. Das geglühte Uranoxydul ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure so gut wie unauflöslich, das Uranoxyd und die damit verbundene Basis aber lösen sich darin auf *). Das Uranoxydul ist schwärzlich grün; es ist in concentrirter Schwefelsäure mit Beihülfe der Wärme auflöslich. Auch concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst etwas davon auf. Von Salpetersäure wird es unter Entbindung von Stickoxydgas leicht aufgelöst, wobei es sich in Oxyd verwandelt. Aus der Auflösung eines Oxydulsalzes schlagen kaustische Alkalien ein graugrünes Oxydulhydrat nieder, welches aber sehr bald gelblich und endlich auf Kosten der Luft ganz in Oxyd verwandelt wird. Zuweilen erscheint die-

*) Aus dieser Auflösung kann das Uranoxyd durch Fällung mit Ammoniak im Ueberschuss, durch Glühen des Niederschlags und nachkerige Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, in reinem Zustande erhalten werden.

ses Hydrat braun oder sogar purpurfarben; ich lasse es unentschieden, ob dieses nicht eine Verbindung beider Oxyde ist. Erhitzt man die Flüssigkeit mit dem gefällten Oxydulhydrate, so bekommt es eine dunklere Farbe, und verliert mit seinem chemisch gebundenen Wasser zugleich seine Leichtlöslichkeit in Säuren. Wird ein Uranoxydulsalz mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, so löst sich der Niederschlag in dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel mit grüner Farbe auf.

Nach Arfvedson's Versuchen besteht das Uranoxydul aus 96,443 Th. Uran und 3,557 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 3,688 Th. Sauerstoff auf. Ich habe genau dasselbe Resultat erhalten. Es besteht aus 1 Atom Uran und 1 Atom Sauerstoff, U̇, und sein Atom wiegt 2811,358. Unter allen bekannten Salzbasen ist es diejenige, welche den wenigsten Sauerstoff enthält. — Mit den Flüssen giebt es ein sehr schwarzes Email, und in der Berliner Porzellanmanufactur wird es von Frick als ein, an Reinheit alle übrigen schwarzen Farben übertreffendes Schwarz auf Porzellan angewendet.

2. *Uranoxyd.* Es ist gelb; als Hydrat findet es sich natürlich, wiewohl selten. Man hat es noch nicht im isolirten Zustande darstellen können. Versucht man, ein Uranoxydsalz durch eine andere Basis zu fällen, so verbindet sich das Oxyd mit dem Fällungsmittel, und was man für ein Uranoxydhydrat hält, ist in der That eine salzartige Verbindung, worin das Oxyd die Rolle einer Säure spielt. Das Hydrat rein zu bekommen, gelingt nur dann, wenn man das Hydrat des Oxyduls in einem sauerstoffleeren Raume wäscht und dann in der Luft sich oxydiren lässt. Nach Chevreul's Versuchen reagirt das Uranoxyd auf Lackmus wie eine Säure, färbt aber das Hematin (den Farbestoff des Campechenholzes) blau, wie es die Alkalien thun. Das Hydrat zerlegt sich in der Hitze, es wird Wasser und Sauerstoffgas entbunden, und es bleibt Oxydul zurück. Schlägt man das Uranoxyd durch kaustisches Ammoniak nieder, so ist der Niederschlag uransaures Ammoniak und giebt, wenn er erhitzt wird, ammoniakhaltiges Wasser und Stickgas.

Herschel giebt folgende Methode an, um unmittelbar aus der Pechblende reines Uranoxyd zu erhalten: Man löst

das Mineral in Salpetersäure auf, dampft die überschüssige Säure ab, löst in Wasser und schlägt kalt durch Kaliumeisencyanür nieder; nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird der Niederschlag mit einer Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, die nicht zu concentrirt sein darf. Diese löst das Uranoxyd und viel Eisencyanür auf, und die übrigen Oxyde bleiben ungelöst zurück. Aus der Lösung in kohlensaurem Alkali wird das Uranoxyd mit kaustischem Kali niedergeschlagen. Dieser Niederschlag ist jedoch nicht Uranoxyd, sondern eine Verbindung desselben mit Kali. Es muss in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt werden. Denn wird das Uranoxyd mit einem feuerfesten Alkali niedergeschlagen, oder enthält die Auflösung zugleich eine Erde oder ein Metalloxyd, so schlagen sich diese, auch wenn sie sonst nicht dadurch fällbar sind, mit dem Uranoxyd zugleich nieder.

Die Verbindungen des Uranoxyds mit Kali, Natron, den alkalischen Erden, mit Blei-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd bleiben in der Glühhitze unverändert. Die uransaure Talkerde lässt sich rothglühen, ohne zersetzt zu werden. Bei dem Weissglühen giebt das Uranoxyd aber seinen Sauerstoff ab und wird in Oxydul verwandelt, welches auch mit den meisten uransauren Metalloxyden der Fall ist. Arfvedson hat gezeigt, dass, wenn die Verbindungen des Uranoxyds mit Baryterde, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Kupferoxyd, in einem Strom von Wasserstoffgas geglühet werden, sich Wasser bildet, und dass die in dem Wasserstoffgas abgekühlte Masse die Eigenschaft hat, in Berührung mit der Luft sogleich Feuer zu fangen und einen lebhaften Pyrophor darzustellen. Nach Arfvedson's Analyse des so behandelten uransauren Bleioxyds scheint dieses in Uranblei verwandelt zu werden, was auch gewiss mit den leichter reducirbaren uransauren Metalloxyden der Fall sein muss. Bei einer Reduction der uransauren Baryterde, die ich vornahm, erhielt ich nicht so viel Wasser, als von dem Sauerstoff des Uranoxyds und der Erde entstehen sollte, und als ich die reducirte Masse gleich in Wasser hineinbrachte, so veränderte sie sich nicht, und Chlorwasserstoffsäure zog Baryterde mit Hinterlassung von Uranmetall aus. Ein anderer Theil der nämlichen Masse erhitzte sich in der Luft bis zum Glühen.

Ich werde die Erklärung dieser Erscheinung bei dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen anführen. Die Menge einer Basis, die man mit dem Uranoxyd verbunden findet, ist zuweilen sehr veränderlich, welches daher kommt, dass, wenn man die Verbindung mittelst Ammoniak niederschlägt, auch uransaures Ammoniak gebildet wird, dessen Ammoniak in der Hitze verfliegt. Nach einigen Versuchen, die ich mit uransaurer Baryterde und uransaurem Kali angestellt habe, beträgt in den mit der Basis völlig gesättigten Verbindungen der Sauerstoff der Basis die Hälfte von dem des Uranoxyds, in den neutralen aber $\frac{1}{3}$ von dem des Oxyds, und es scheint, dass stärkere Basen, wie z. B. Baryterde und Bleioxyd, im Glühen eine Quantität Uranoxyd unzersetzt behalten können, welche 6mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält. Die geglühten uransauren Alkalien und Erden haben eine sehr schöne und tiefe Orangefarbe, die in den mit Basis völlig gesättigten am tiefsten ist.

Das Uranoxydhydrat löst sich in kohlensauren Alkalien, besonders in den zweifach kohlensauren, auf, und wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, setzt sich ein kohlensaures Doppelsalz nach einer Weile in citrongelben Krystallen daraus ab. Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak muss verdünnt sein, wenn sich diese Krystalle nicht bilden sollen, und sind sie einmal entstanden, so ist eine grosse Menge des Auflösungsmittels nöthig, um sie wiederum aufzulösen. Wird diese Auflösung gekocht, so verfliegt das Ammoniak und das Uranoxyd schlägt sich als ein hellgelbes, körniges Pulver zu Boden. Es enthält nun sowohl Ammoniak als Kohlensäure, welche durch Waschen nicht ausgezogen werden können. Setzt man das Waschen lange fort, so geht das Uranoxyd nach und nach durch das Filtrum und bildet eine gelbliche Milch. Bei Analysen ist es daher nöthig, das Uranoxyd mit einer Salmiakauflösung zu waschen, und doch erhält man in der durchgeseiheten Flüssigkeit immer Spuren von Uranoxyd, so, dass es einigermaassen schwer hält, dieses Oxyd bei analytischen Versuchen ohne Verlust auszuscheiden. Wenn man die Krystalle, die sich aus einer Auflösung des Uranoxyds in zweifach kohlensaurem Kali absetzen, glühet, so entweicht Kohlensäure, die Masse wird ziegelroth, das Wasser zieht nun daraus eine grosse Menge

von kohlensaurem Kali und hinterlässt uransaures Kali. Wird dieses in Wasserstoffgas geglüht, so bekommt man Uranoxydul mit Kalihydrat verbunden, welches sich an der Luft nicht erhitzt. Wasser zieht nur wenig Kali daraus; Säuren lösen es aber auf und hinterlassen ein Uranoxydul, welches so fein vertheilt ist, dass es durch das Papier läuft.

Mit Säuren verbindet sich das Uranoxyd und giebt citrongelbe Salze, die aber schwer neutral zu erhalten sind. Wie alle Oxyde, welche sowohl die Rolle von Säuren als von Basen spielen können, giebt das Uranoxyd besonders schöne Doppelsalze. Die einfachen Salze lassen die Säure im Feuer fahren, die Doppelsalze aber behalten sie weit fester.

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Uranoxyds fand Arfvedson in einigen Versuchen das Verhältniss des Sauerstoffs des Oxyds zu dem des Oxyduls wie 2 : 3, in anderen wie 3 : 5; er zieht aber das erstere Resultat dem letzteren als wahrscheinlicher vor. Die Resultate einiger Versuche, die ich zur Ausmittelung dieses Punktes angestellt habe, näherten sich bald dem einen und bald dem anderen; die meisten trafen aber mit dem Verhältniss 2 : 3 ein, womit auch die Sättigungscapacität des Uranoxyds als Säure übereinstimmt. Diesem zufolge ist das Uranoxyd aus 94,76 Proc. Uran und 5,24 Proc. Sauerstoff zusammengesetzt, und 100 Th. Uran nehmen 5,529 Th. Sauerstoff, d. h. $1\frac{1}{2}$-mal so viel wie im Oxydul, auf. Das Uranoxyd besteht also aus 1 Doppelatom Uran und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{U}$, und sein Atom wiegt 5722,715.

Schwefeluran. Zum Schwefel hat das Uran eine sehr schwache Verwandtschaft. — Klaproth und Bucholz versuchten Schwefeluran durch Glühen des Oxyds mit Schwefel zu erhalten. Es entbindet sich dabei schwefligsaures Gas, der Rückstand ist aber nur Uranoxydul. Arfvedson leitete Schwefelwasserstoffgas über Uranoxydul in einer gläsernen Röhre, die er bis zum Glühen erhitzt hatte. Es wurde Wasser und schweflige Säure entbunden, und das Uran in metallischen Zustand versetzt. Die Ursache des Nichtgelingens scheint die zu sein, dass sowohl Schwefel als Wasserstoff dazu beitragen, das Uranoxydul zu reduciren, und nachher hat das hergestellte Uran nicht das Vermögen, den Schwefelwasserstoff zu zerlegen. H. Rose leitete über Uranoxydul,

oxydul, welches er in einer Porzellanröhre sehr heftig glühte, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, und hierdurch erhielt er Schwefeluran. Das so gewonnene Schwefeluran ist dunkelbleigrau, beinahe schwarz von Farbe, und giebt beim Reiben einen grauen, metallischen Strich. Im Feuer verbrennt es zu Oxydul. Chlorwasserstoffsäure greift es nur wenig an, Salpetersäure aber löst es auch in der Kälte und mit Hinterlassung von Schwefel auf. Man hat angegeben, dass das auf dem nassen Wege gebildete Schwefeluran eine chokolatebraune Farbe habe. Diess ist unrichtig, und, wie ich oben gezeigt habe, nur dann der Fall, wenn die Auflösung Arsenik und Kupfer oder Blei enthält. Ist sie davon befreit, so schlagen die Sulfhydrate das Schwefeluran mit schwarzer Farbe nieder, und wenn das Fällungsmittel im Ueberschuss angewandt wird, löst es etwas vom Niederschlage wieder auf, indem die Flüssigkeit dunkelbraun, und zuletzt undurchsichtig wird. Nimmt man den Niederschlag auf ein Filtrum, so löst das Waschwasser etwas davon auf, und geht mit dunkelbrauner Farbe durch. Lässt man ihn, ehe er völlig ausgewaschen ist, lange im feuchten Zustande und so, dass er nicht austrocknet, der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach gelb, und endlich nach ein paar Wochen orangefarben. Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man ein alkalihaltiges Uranoxydhydrat mit Wasser anrührt, Schwefelwasserstoff unter stetem Umrühren langsam durchstreichen lässt, und, wenn die Farbe die gehörige Tiefe erhalten hat, die Operation unterbricht. Wird sie zu lange fortgesetzt, so geht das Oxyd ganz in Schwefeluran über und wird schwarz. Diese Verbindung scheint ein Oxysulphuretum zu sein, d. h. eine Verbindung von Schwefeluran mit Uranoxyd. In der Hitze giebt sie schweflige Säure, Wasser und Uranoxydul. Chlorwasserstoffsäure löst sie auf, hinterlässt Schwefel und entbindet Schwefelwasserstoffgas. Wird das auf nassem Wege gebildete Schwefeluran wohl ausgewaschen und getrocknet, so bekommt man eine harte, zusammengebackene, schwarze Masse, die aber kein Schwefelmetall enthält, sondern nur ein inniges Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist. Digerirt man es mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Oxydul nach und nach ohne Gasentbindung zu einer grünen Flüssigkeit auf, und der Schwefel bleibt in losen Flocken zurück.

Man kennt noch keine Verbindung des Urans mit *Phosphor*. Mit *Kohle*, *Bor* und *Wasserstoff* scheint es sich nicht zu verbinden.

Kalium reducirt das Uranoxydul und giebt eine Legirung, die sich in der Luft von selbst entzündet. Ich habe schon erwähnt, wie dergleichen Verbindungen des Urans mit anderen Metallen, durch Reduction von uransauren Metallsalzen mittelst Wasserstoffgas, erhalten werden. Sie sind, so viele bis jetzt untersucht sind, sämmtlich pyrophorisch.

11. Wismuth. (*Bismuthum.*)

Das Wismuth ist schon von Alters her bekannt, es wurde jedoch häufig mit Zinn und Blei verwechselt. Stahl und Dufay zeigten zuerst, dass es ein eigenes, von anderen bestimmt verschiedenes Metall sei. Es kommt meistens gediegen vor. Seltner findet es sich in Verbindung mit Schwefel, Tellur und als Oxyd.

Aus den Erzen, welche gediegenes Wismuth enthalten, wird das Metall, namentlich in Sachsen, ganz einfach durch Aussaigerung gewonnen. Das zerkleinerte Erz wird in Röhren gefüllt, die in einem eignen Ofen eingemauert liegen, und darin bis zum Glühen erhitzt; das ausschmelzende Wismuth läuft ab und wird in Pfannen aufgefangen*). Es kommt ohne weitere Zubereitung in den Handel und ist, im Verhältniss zur Seltenheit seines Vorkommens, sehr wohlfeil. In diesem Zustande ist es jedoch keineswegs rein, sondern enthält Arsenik, Eisen und wohl auch andere Metalle. Um es rein zu erhalten, löst man Wismuth in Salpetersäure auf und vermischt die klare Auflösung mit vielem Wasser; hierdurch wird das Wismuth als ein basisches Salz in Gestalt eines weissen Niederschlags abgeschieden, und die anderen Metalle bleiben aufgelöst. Den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag vermischt man darauf mit etwas schwarzem Fluss

*) Als man im J. 1770 bei Gregersklack am Bispberge in Dalarne nach Metallen suchte und den Fels durch Anwendung von Holzfeuer sprengte, floss eine bedeutende Menge Wismuth aus. Später suchte man dieses Metall an demselben Orte, fand aber nur einige Stufen für Sammlungen.

und reducirt ihn bei gelinder Hitze in einem Tiegel, auf dessen Boden man das Metall nachher angesammelt findet. Nach Chaudet soll man das gewöhnliche, unreine Wismuth auf einem Test oder einer Capelle, wie sie zum Abtreiben des Silbers angewandt werden, schmelzen, wobei es oxydirt und von der Capelle eingesogen wird. Die Capellmasse soll man darauf mit 2 Th. schwarzem Fluss mengen und in einem Tiegel das Wismuth daraus reduciren. Bei nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens soll man ein ziemlich reines Metall erhalten.

Das Wismuth hat eine weisse Farbe, mit einem Stich in's Röthliche. Es ist stark glänzend und von grossblättrig krystallinischem Gefüge. Es ist spröde und leicht zu pulvern, in ganz reinem Zustande soll es jedoch etwas geschmeidig sein. Eine gegossene Wismuthstange von $\frac{1}{10}$ Zoll Durchmesser trägt, nach Muschenbröck, ein Gewicht von ungefähr 40 Pfund. Das Wismuth hat eine grosse Neigung zu krystallisiren. Man braucht nur ein oder einige Pfund davon zu schmelzen, bis zur Erstarrung der Oberfläche langsam erkalten zu lassen, und den noch flüssigen Theil alsdann auszugiessen, um die innern Wände des Tiegels mit schönen würfelförmigen, oft wie Kochsalz treppenförmig aufeinander gehäuften Wismuthkrystallen ausgekleidet zu erhalten*). Seine Grundform ist, wie die der meisten Me-

*) Die fremden Einmischungen, besonders der Arsenikgehalt, im käuflichen Wismuth, sind seiner Krystallisation hinderlich. Um es in ausgezeichnet schönen und grossen Krystallen zu erhalten, schmilzt man es daher, nach Quesneville's Angabe, einige Zeit, am besten stundenlang, mit ganz wenig Salpeter, aber bei einer Temperatur, wodurch in letzterem eine gelinde Gasentwickelung entsteht. Wenn eine herausgenommene Probe vom Metall sich beim Umschütteln auf der Oberfläche grün oder goldgelb färbt, so ist es hinreichend lange geschmolzen; so lange sich aber die Probe beim Umschütteln roth, violett oder blau zeigt, muss das Schmelzen fortgesetzt werden. Das Metall wird darauf in einen zuvor erhitzten Tiegel ausgegossen und derselbe mit einem dünnen Eisenblech bedeckt, auf welches man glühende Kohlen legt, um die zu schnelle Erstarrung der Oberfläche des Wismuths zu verhindern. Sobald ein grosser Theil der Metallmasse erstarrt ist, schmilzt man mittelst einer glühenden Kohle an der Seite ein Loch in die Oberfläche, und giesst den noch flüssigen Theil aus. Im Tiegel

talle, ein reguläres Octaëder. Sein spec. Gewicht ist 9,83; durch vorsichtiges Hämmern kann es bis zu 9,8827 gebracht werden. Es ist leichter schmelzbar als Blei, und schmilzt, nach Creighton's Versuchen, bei + 246°. Wenn es einmal geschmolzen ist, so kühlt es sich bis zu + 242¼° ab, ehe es zu erstarren anfängt. Rudberg fand den Erstarrungspunkt des Wismuths bei + 264°. Diese verschiedenen Angaben beruhen unstreitig auf ungleich richtig justirten Thermometerscalen. Das Wismuth zeigt dasselbe Phänomen wie das Wasser, nämlich sich im Augenblick des Erstarrens ganz stark auszudehnen, so dass die äussere, bereits erstarrte Rinde beim Erstarren der inneren Masse durchbrochen wird und ein noch flüssiger Theil herausquillt und darauf erstarrt. Dieser Umstand beruht, nach Marx, darauf, dass das Wismuth einen Punkt der höchsten Dichtigkeit hat, der einen oder einige Grade über demjenigen liegt, wobei die Krystallisation beginnt, und unter welchem Punkt das Metall sich wieder durch Abkühlung ausdehnt. Darum zersprengt das Wismuth, gleich wie gefrierendes Wasser, die Gefässe, worin es erstarrt. Bei einem Versuche, zu bestimmen, wie viel Wismuth im Erstarrungsaugenblick ausgepresst werde, glaubt Marx gefunden zu haben, dass es $\frac{1}{5\frac{1}{3}}$ vom Ganzen betrage. In hoher Temperatur ist das Wismuth flüchtig und lässt sich in verschlossenen Gefässen überdestilliren; es sublimirt sich dabei in Blättchen.

Das Atom des Wismuths wiegt 886,918, und wird mit Bi bezeichnet. Früher war es zu 1½mal so gross berechnet, aus Gründen, die ich bei Abhandlung der Bestimmungsart der Atomgewichte der Körper anführen werde.

Wismuthoxyde. Das Wismuth verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff und bildet damit 3 Oxyde. — 1) *Wismuthsuboxyd.* Bleibt fein gepulvertes Wismuth der Luft ausgesetzt, so verändert es nach und nach seine Farbe und verwandelt sich in röthlichbraunes Suboxyd. Es bildet sich ebenfalls, wenn das Metall bei gelinder Hitze an der Luft geschmolzen wird. Ferner erzeugt es sich um den negativen Leiter einer äusserst schwachen hydroelektrischen Vorrich-

findet man ausserordentlich schöne, oft Zoll lange, gewöhnlich mit den schönsten Farben angelaufene Wismuthkrystalle.

tung, wenn die Flüssigkeit um den negativen Leiter salpetersaures Wismuthoxyd ist. Nach Vogel erhält man es, wenn basisches salpetersaures Wismuthoxyd in verschlossenen Gefässen mit im Ueberschuss zugesetztem Zinnchlorür digerirt wird. Es bildet sich dann ein kohlenschwarzes Pulver, welches man mit kochendem Wasser auszuwaschen und im luftleeren Raume zu trocknen hat. Es ist entzündlich und verbrennt, fast wie Zunder, zu Wismuthoxyd. In heisser Chlorwasserstoffsäure ist es löslich. Von verdünnter Salpetersäure wird es zerlegt, in Oxyd, welches sich auflöst, und in metallisches Wismuth, welches als ein graues Pulver ungelöst bleibt. Wenn Wismuth mit saurem phosphorsauren Natron vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen und darauf in der Reductionsflamme erhitzt wird, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten eine schwarze Farbe annimmt. Dieses Verhalten, welches ausser der Farbe dem des Kupferoxyduls ähnlich ist, scheint zu zeigen, dass das Suboxyd des Wismuths Salze bildet, wenigstens auf dem trockenen Wege.

2. *Wismuthoxyd.* Es wird auf trockenem Wege gebildet, wenn das Wismuth bis zur Weissglühhitze erhitzt wird, wobei es sich entzündet und mit einer kleinen blauen, kaum bemerklichen Flamme brennt. Es sublimirt sich dabei das Oxyd als ein gelbes Pulver. Wird das Wismuth in Wasserdämpfen erhitzt, so oxydirt es sich bei keiner Temperatur. Die beste Art, das Wismuthoxyd zu erhalten, ist, Wismuthmetall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag zu glühen. Man erhält ein strohgelbes Oxyd, welches in stärkerer Hitze zu einem dunkelbraunen oder schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das während des Erkaltens wieder heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Im Schmelzen löst es Kieselsäure, Thonerde und Metalloxyde leicht auf. Das spec. Gewicht des geschmolzenen Oxydes ist 8,211. Das durch Wasser aus der Wismuth-Auflösung gefällte salpetersäurehaltige Oxyd wird durch kaustisches Kali oder Natron in reines Hydrat verwandelt. In überschüssigem kaustischen Kali ist es nicht löslich; eben so wenig in den kohlensauren Alkalien.

Nach Lagerhjelm sind im Wismuthoxyd 100 Th. Metall mit 11,275 Th. Sauerstoff verbunden, oder es enthält

89,87 Proc. Wismuth und 10,13 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Sauerstoff, Bi, sein Atom wiegt 986,918. Nach dem früher angenommenen unrichtigen Atomgewicht des Metalles nahm man eine Zeit lang an, das Wismuthoxyd bestände aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff, und berechnete sein Atomgewicht zu 2960,754.

3. *Wismuthsuperoxyd.* Es ist ganz neuerlich von A. Stromeyer entdeckt worden. Zwar war vorher schon ein Versuch von Bucholz bekannt, bei welchem dieser ein Wismuthoxyd erhalten hatte, welches mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelte, und ohne Zweifel ein mit Superoxyd gemengtes Wismuthoxyd war; indessen hatte es ausser der Eigenschaft, mit Chlorwasserstoffsäure Chlor zu entwickeln, keine Aehnlichkeit mit dem Superoxyd, welches nun Stromeyer darzustellen gelehrt hat. Seine Bereitung ist folgende: Wismuthoxyd, so wie man es durch Glühen von basischem salpetersauren Wismuthoxyd erhält, wird zu feinem Pulver gerieben und davon das feinste abgeschlämmt. Dieses wird mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron so lange gekocht, bis es schwarzbraun geworden ist. Da es schwer hält, die letzten Antheile Oxyd in Superoxyd umzuändern, so hat man das schwarze Pulver, nachdem man es abgeschieden und ausgewaschen hat, mit Salpetersäure zu digeriren, die mit ihrem 9fachen Gewicht Wasser verdünnt ist. Hierdurch wird das noch unveränderte Oxyd ausgezogen; das zurückbleibende Superoxyd wird zuerst mit verdünnter Salpetersäure und darauf mit Wasser ausgewaschen. Gegen Erwartung wird das Hydrat des Wismuthoxyds nicht so schnell in Superoxyd umgeändert; die Verwandtschaft des Oxyds zum Wasser wirkt seiner Vereinigung mit Sauerstoff entgegen; jedoch erhält man auch mit dem Hydrat zuletzt Superoxyd. Bei Anwendung von basischem salpetersauren Wismuthoxyd erhält man ein Gemenge von Superoxyd und basischem Chlorwismuth, aus dem sich das letztere Salz nicht vollständig durch Salpetersäure ausziehen lässt. Mit dem Wasserstoffsuperoxyd lässt sich das Wismuthsuperoxyd nicht darstellen. Sättigt man verdünnte Salpetersäure mit Bariumsuperoxyd und setzt geschlämmtes Wismuthoxyd hinzu, so entwickelt sich Sauerstoffgas unter Aufbrausen, und das Oxyd bleibt unverändert.

Das Wismuthsuperoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, welches kein Wasser enthält. Es lässt sich bis zum Siedepunkt des Quecksilbers ohne Zersetzung erhitzen; aber wenige Grade darüber wird es in Wismuthoxyd und Sauerstoffgas zersetzt. Zeigt sich dabei Wasser, so beweist diess, dass das Superoxyd mit einem basischen Salz gemengt war. In Vermengung mit brennbaren Körpern verglimmt es lebhaft, wenn man das Gemenge an einem Punkt anzündet. Concentrirte Säuren entwickeln aus diesem Superoxyd Sauerstoffgas, meist bei gewöhnlicher Temperatur; verdünnte beim Erwärmen. Von liquider schwefliger Säure wird es nicht reducirt. Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Chlor unter Bildung von Chlorwismuth. — Es besteht aus 1 Doppelatom Wismuth und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{B}i$, oder aus 85,354 Proc. Wismuth und 14,466 Sauerstoff, d. h. das Metall nimmt darin $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxyd auf.

Schwefelwismuth. Das Wismuth verbindet sich leicht mit dem Schwefel. Die Verbindung ist stark metallisch glänzend, hell bleigrau, blättrig krystallinisch und schwer schmelzbar. Ihr spec. Gewicht ist 7,501. Sie findet sich als Mineral und krystallisirt, unter andern bei Riddarhytta in Westmanland. Sie besteht, nach Lagerhjelm, aus 81,51 Proc. Wismuth und 18,49 Schwefel, oder aus 1 Atom Wismuth und 1 At. Schwefel; ihr Atom wiegt 1088,55. Derselbe fand, dass sich das Schwefelwismuth in allen Proportionen mit reinem Wismuth zusammenschmelzen lässt. Dieser Umstand ist Ursache, warum aus einem mit Wismuth zusammengeschmolzenen Schwefelwismuth, wenn es erstarrt und sich dabei, wie es mit dem Wismuth selbst der Fall ist, ausdehnt, zuletzt Kugeln von reinem Wismuth ausgepresst werden, die bei der Temperatur, wobei das Schwefelwismuth erstarrt ist, sich flüssig erhalten. Nach Marx dehnt sich das Schwefelwismuth im Augenblick des Erstarrens bis zu $\frac{1}{4}$ seines Volumens aus.

Phosphorwismuth. Phosphor und Wismuth haben nur schwache Verwandtschaft zu einander. Lässt man auf Wismuth, welches in einem Glaskolben schmilzt, Phosphor fallen, so sublimirt der Phosphor ab, ohne sich damit zu verbinden, und im Metall findet man nur Spuren von Phosphor. Leitet man dagegen in eine Lösung von salpetersaurem Wismuth-

oxyd Phosphorwasserstoffgas, so schlägt sich schwarzes Phosphorwismuth nieder. Bei der Destillation verliert es seinen ganzen Phosphorgehalt.

Wismuthlegirungen. Das Wismuth verbindet sich leicht mit den Metallen; diese Verbindungen sind in der Regel leicht schmelzbar. Es vereinigt sich leicht mit den Radikalen der Alkalien. Wasser oxydirt in diesen Legirungen das Alkalimetall unter Wasserstoffgas-Entwickelung und lässt das reine Wismuth pulverförmig zurück. Die Verbindung mit *Kalium* erhält man, wie Vauquelin zuerst fand und wie ich schon beim Antimon anführte, durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit zweifach weinsaurem Kali.

Eben so erhält man die Verbindung mit *Natrium*. Nach Marx dehnt sich ein, aus ungefähr gleichen Volumen beider Metalle zusammengeschmolzenes Wismuthnatrium beim Erstarren stark aus, was er bei dem Wismuthkalium nicht fand.

Mit *Selen* verbindet sich das Wismuth leicht und unter schwacher Feuererscheinung. Die Verbindung fliesst bei Glühhitze mit spiegelnder Oberfläche; sie ist silberweiss, glänzend und im Bruch stark krystallinisch.

Tellurwismuth. Es findet sich als Mineral und zwar öfters krystallisirt bei Schemnitz in Ungarn. Es sieht im Ganzen wie Schwefelwismuth aus, und besteht aus einem Atom von jedem Metall; allein es scheint zugleich mit 1 Atom Schwefelwismuth verbunden zu sein. Denn es besteht aus 58,3 Proc. Wismuth, 36,05 Tellur, 4,32 Schwefel und 1,33 fremden Substanzen aus der Gangart, was der Formel $\dot{Bi} + 2\,BiTe$ entspricht. Wismuth und Tellur lassen sich übrigens nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Zum *Arsenik* hat das Wismuth eben so schwache Verwandtschaft wie zum Phosphor, und aus der Verbindung lässt sich das Arsenik durch Hitze austreiben, so dass, nach Bergman, das zurückbleibende geschmolzene Metall nur $\frac{1}{15}$ Arsenik zurückbehält. Auf nassem Wege erhält man diese Arsenikverbindung durch Zersetzung eines Wismuthsalzes mit Arsenikwasserstoffgas; durch Destillation wird sie ebenfalls zersetzt.

Mit *Wolfram* bildet Wismuth eine spröde, halbmetallische, poröse Masse von bräunlicher Farbe.

Mit *Antimon* lässt es sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein Gemisch von 1 Antimon und $\frac{1}{2}$ oder mehr Wismuth dehnt sich im Augenblick des Erstarrens aus, was Antimon allein nicht thut.

Der spröden Verbindungen des Wismuths mit *Gold*, *Platin*, *Palladium* und *Rhodium* ist schon bei diesen Metallen Erwähnung geschehen.

Mit *Silber* giebt das Wismuth eine spröde Legirung, die man zur Reinigung des Silbers auf der Capelle, statt des Blei's, vorgeschlagen hat. Chaudet hat gefunden, dass das Wismuth diesen Zweck besser als das Blei erfüllt, weil es in geringerer Menge angewandt werden kann, und sein geschmolzenes Oxyd leichtflüssiger ist und leichter in die Capelle eindringt, und weil die Operation geschwinder geht. Die Quantität des zum Abtreiben nöthigen Wismuths verhält sich zu der von Blei umgekehrt wie ihre beiden Sättigungscapacitäten, d. i. wie 7,7 : 11,2. Wenn also die Menge des Blei's bekannt ist, so kann diejenige des Wismuths daraus berechnet werden; aber das Wismuth hat, ausser dem höheren Preis, das Unvortheilhafte, bei dem Treiben in starker Hitze in's Kochen zu gerathen und zu spritzen. Die Probe treibt öfters nicht mit kugeliger Oberfläche und klebt nicht selten an die Capelle, deren Farbe jetzt weit dunkler ausfällt. Beim Ausscheiden des Silbers aus dem in der Kupfergrube zu Fahlun vorkommenden Bleiglanze geschah es zuweilen, dass das Silber gegen das Ende der Operation erstarrte und in eine unebene, halb blumenkohlähnliche Masse auswuchs, die mit einer neuen Quantität Blei abgetrieben werden musste, und wobei sich fand, dass auch Silber mit in die Capelle einging. Ich erhielt eine Probe des so erstarrten Silbers und fand, dass es Wismuthsilber war.

Mit *Quecksilber* giebt das Wismuth ein sehr flüssiges Amalgam. Gleiche Theile von beiden, zusammengeschmolzen und langsam erkaltet, geben Krystalle, deren Form ein Octaëder ist. Es ist nicht untersucht, ob diese Krystalle Wismuth allein, oder Wismuth mit Quecksilber verbunden, sind.

Mit *Kupfer* giebt Wismuth eine blassrothe und spröde Verbindung.

Man bedient sich in den Künsten des Wismuths zu ver-

schiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücke, und in der Medicin wendet man das basische salpetersaure und das kohlensaure Wismuthoxyd als kräftige wurmvertreibende und krampfstillende Mittel an.

12. Zinn. (*Stannum.*)

Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; schon in den Büchern Mosis ist seiner erwähnt. Es kommt nicht sehr allgemein vor. In Europa sind die wichtigsten Zinnbergwerke in England, Sachsen und Böhmen; in Asien auf der Halbinsel Malakka und der Insel Banka; in Amerika in Mexico und Chili. Malakka liefert das reinste, und Cornwall in England das meiste Zinn. In Schweden kommt es in so geringer Menge vor, dass man es nur zu Stufen für Mineraliensammlungen aufbewahrt hat.

Das Zinn findet sich nicht gediegen, auch nur selten mit Schwefel verbunden. Das allgemeinste Zinnerz ist das Zinnoxyd (Zinnstein). Es kommt im Urgebirge oder in sekundären Lagern, die aus zerstörtem, zinnführenden Urgebirge bestehen, vor, gewöhnlich in Begleitung von Arsenik, Kupfer, Zink, Eisen, Wolfram, Molybdän etc., deren Gegenwart dann den Zinnschmelzprozess, wie z. B. in Sachsen, verwickelt macht und wodurch ein weniger reines Zinn gewonnen wird. In England findet sich das Zinnoxyd theils auf Gängen im Urgebirge, theils in Lagern im aufgeschwemmten Lande; das auf letztere Art vorkommende Erz bildet, angesammelt unter Lagern von aufgeschwemmtem Land, kleinere und grössere abgerundete Körner, die mit den anderen, sie begleitenden Gesteingeröllen offenbar aus ihrer ursprünglichen Lagerungsstätte vom Wasser weggeführt, durch die Bewegung abgerundet, und dabei zugleich von anderen metallischen Mineralien, die weicher und leichter zerreibbar waren, befreit wurden. In der That kommt solches Zinnerz, (das *Stream-tin* der Engländer) von keinem anderen Erze begleitet, vor, und diess ist der Grund, warum es ein vollkommen reines Zinn liefert. Der Schmelzprozess besteht in einer einfachen Reduction des Erzes mit Holzkohle in eigenen, den schwedischen Kupferschmelzöfen ähnlichen, Gebläseöfen, und es werden daraus 65 bis 75 Proc. Zinn gewonnen. — Das Zinnerz aus den Gängen dagegen muss durch Pochen

und Waschen von der anhängenden Bergart befreit, und darauf geröstet werden, um Schwefel, Arsenik und einen Theil Antimon zu entfernen, worauf es in Flammöfen mit Steinkohlen reducirt wird. Das Zinn, welches man bei der ersten Schmelzung erhält, wird auf's Neue in einem Flammofen bei gelinder Hitze der sogenannten Saigerung ausgesetzt. Es schmilzt dabei zuerst das reine Zinn und fliesst von einer schwerflüssigeren Verbindung von Zinn mit Kupfer, Arsenik, Eisen und Antimon ab. Dieses ausfliessende Zinn wird in England *common grain-tin* genannt. Das rückständige wird darauf eingeschmolzen und bildet das Blockzinn (*ordinary-tin*). Das sogenannte *grain-tin* wird meistens in England selbst verbraucht, und die unreinen Arten sind die im Handel am gewöhnlichsten. Das Malakka-Zinn wird für eben so gut wie das englische *grain-tin* gehalten, aber das aus Deutschland kommende Zinn ist immer von demselben Gehalt wie das *ordinary-tin* der Engländer *).

*) Da das im Handel vorkommende Zinn theils in Folge der Gewinnung, theils durch Verfälschung oft mit einer solchen Menge fremder Metalle verunreinigt ist, dass es dadurch für verschiedene Zwecke weniger anwendbar wird, so ist es manchmal nützlich, das reine vom unreinen unterscheiden zu können, um so mehr, da die Stempel oft falsch sind. Vauquelin giebt folgende Merkmale an: Reines Zinn ist silberweiss; zieht es in's Blaue oder Graue, so enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon. Ein Gehalt von Arsenik macht es weisser, aber zugleich härter. Bei der Biegung des reinen Zinns entsteht ein starker, einzelner Laut, da hingegen bei dem unreinen Zinn der Laut schwach ist und sich schnell wiederholt, woran Einmischungen von Blei und Kupfer besonders erkannt werden. Schneidet man ein Stück Zinn zur Hälfte ab und zerbricht es darauf, indem es hin und her gebogen wird, so verlängert sich das reine Zinn im Bruch, die Bruchflächen endigen sich in einer Spitze, haben eine matte, weisse Farbe und ein weiches, mussartiges Ansehen. Blei, Kupfer und Eisen machen das Zinn leichter zerbrechlich und geben ihm einen grauen, körnigen Bruch. Eine der leichteren und sicheren Methoden, ein reines Zinn zu erkennen, ist, es zu schmelzen und zu einer platten Scheibe in eine Form von Stein oder Metall auszugiessen. Ist das Zinn rein, so ist seine Oberfläche polirt und gleichsam amalgamirt; enthielt es aber Kupfer, Blei oder Eisen, so hat die Oberfläche eine matte, weisse Farbe mit noch matteren Flecken, die eine anfangende Krystallisation anzeigen. Um zu erkennen, welche fremde Metalle das Zinn ent-

Das reine Zinn hat eine silberähnliche weisse Farbe und starken Glanz; es ist sehr weich und geschmeidig, und lässt sich zu dünnen Blättern, von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke und darunter, ausschlagen, in welcher Form es, unter dem Namen Zinnfolie oder Stanniol, zum Spiegelbeleg angewendet wird. Beim Biegen giebt es einen eigenen Laut, was von einem Zerreissen des Zusammenhangs zwischen den kleinsten Theilchen herrührt. Dieser Umstand ist Ursache, dass das Zinn, zu Drath gezogen, spröde ist, und dass ein Drath von $\frac{1}{15}$ Zoll Durchmesser nicht mehr als 31 Pfund tragen kann. Beim Biegen oder Reiben zeigt es einen eigenthümlichen Geruch, der lange an den Fingern haftet. Das spec. Gewicht des Zinns ist 7,285; nach dem Auswalzen ist es 7,293 *); im Allgemeinen ist es um so leichter, je reiner es ist. Mit verschiedenen anderen, schwereren Metallen zusammengeschmolzen, giebt es Legirungen, die ein grösseres spec. Gewicht haben, als das des schwereren Metalls ist. Nach Creighton's Versuchen schmilzt das Zinn bei + 228°; aber es kann alsdann bis zu $225\frac{1}{2}^{0}$ abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt; dann aber steigt die Temperatur plötzlich bis auf 228°. Rudberg fand genau denselben Schmelzpunkt, wiewohl beim Wismuth seine Resultate von denen Creighton's abweichen. Kupffer fand + 230°. Beim langsamen Erkalten krystallisirt das Zinn, aber unregelmässig. Bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich sehr langsam.

Das Atom des Zinns wiegt 735,294 und wird mit Sn ausgedrückt.

Zinnoxyde. Das Zinn verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, wiewohl die Auflösung nur langsam geschieht und eine gewisse Concentration der Säure erfordert. Wegen der Verwandt-

---

hält, löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf. Setzt es braune Flocken ab, so enthält es Arsenik. Wenn die Auflösung des Zinns in Königswasser mit Blutlauge einen weissen Niederschlag giebt, so ist das Zinn rein. Ein blauer Niederschlag zeigt Eisen an, ein purpurfarbener Kupfer, und ein veilchenblauer sowohl Eisen als Kupfer. Ein Niederschlag mit schwefelsaurem Natron zeigt Blei an.

*) Herapath behauptet, das Zinn werde durch Hämmern nicht dichter.

schaft seiner Oxyde zu den Alkalien, wird es auch von einer Lösung von kaustischem Alkali aufgelöst, wenn man es damit digerirt. Ferner wird es in gewissem Grade beim Kochen mit den Lösungen gewisser Salze, z. B. saurem schwefelsauren Kali, Alaun und Salmiak, aufgelöst; andere oxydiren es, ohne es merklich aufzulösen, wobei die Flüssigkeit von aufgeschlämmtem Zinnoxyd unklar wird. Salze, deren concentrirte Auflösungen beim längeren Kochen in der Art auf das Zinn wirken, sind besonders die mit Alkali oder alkalischer Erde zur Basis. Ausnahmen davon machen die Auflösungen von Salpeter, phosphorsaurem Natron, Borax, und weinsaurem und essigsaurem Kali. Dieses Verhaltens hat man sich zu erinnern, wenn man bei chemischen Arbeiten zinnerne Kochgefässe gebraucht. — Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hält sich das Zinn lange unverändert, aber mit der Zeit wird es matter und bekommt einen Stich in's Gelbliche. Wird es bis zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, so überzieht es sich mit einem aschgrauen Häutchen, welches nach der Abkühlung mit Regenbogenfarben spielt, und welches, wenn man sich zu dem Versuch der Zinnfolie bedient hat, grösstentheils aus metallischem Zinn, mit einem äusserst dünnen Häutchen von Zinnoxydul überzogen, besteht. Wenn man Zinn bei unvollkommenem Zutritt der Luft schmilzt, nehmen oft grosse Stücke seiner Oberfläche eine goldgelbe Farbe an, als wären sie vergoldet, was vermuthlich dasselbe oxydulirte Häutchen in seinem äussersten Grade von Dünne ist. Bei einer noch höheren Temperatur brennt sich das graue Zinnoxyd weiss und giebt ein weissgraues Pulver, welches man Zinnasche nennt. In einer sehr hohen Temperatur entzündet sich das Zinn und brennt wie Antimon, wobei ein weisses Zinnoxyd sublimirt wird. Erhitzt man ein wenig Zinn in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr auf Kohle, bis es zum Weissglühen kommt, und lässt dann die brennende Kugel schnell auf den Boden oder auf einen Bogen Papier fallen, dessen Kanten aufwärts gebogen sind, so zertheilt es sich in viele kleinere Kugeln, die mit einem sehr weissen Lichte brennen, und mit einer hüpfenden Bewegung einige Augenblicke herumlaufen. Sie hinterlassen dabei auf ihrem Wege schwarze oder braune Spuren, was von wasserfreiem Zinnoxydul her-

rührt, welches von dem brennenden Zinn in seinem Laufe abgesetzt wurde. Das Zinn zersetzt das Wasser bei starker Glühhitze, entwickelt Wasserstoffgas, und wird in Zinnoxydul verwandelt.

Das Zinn hat 3 Oxydationsstufen, das Oxydul, das Sesquioxydul und das Oxyd.

1. *Zinnoxydul.* Es bildet sich theils bei der Oxydation des Zinns bei niedrigeren Hitzegraden, theils wenn es zu seiner Auflösung in Schwefelsäure auf Kosten des Wassers oxydirt wird. Um ein reines Zinnoxydul zu erhalten, löst man Zinn in concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur vollen Sättigung auf, und schlägt die Auflösung mit kohlensaurem Kali nieder. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum genommen, und mit lauwarmen Wasser wohl gewaschen, die Flüssigkeit ausgepresst und die Masse bei einer Wärme getrocknet, die + 80° nicht übersteigen darf. Man erhält ein weisses Pulver, welches das Hydrat des Zinnoxyduls ist, und welches nicht die geringste Spur von Kohlensäure zurückhält. Das Pulver wird in eine kleine gläserne Retorte gelegt, die bis zum Halse davon angefüllt sein muss, durch welche man, zur Austreibung der Luft, Wasserstoffgas oder kohlensaures Gas leitet. Man erhitzt das Oxydulhydrat in der Retorte zum Glühen, wobei Wasser in die angelegte Vorlage überdestillirt, und ein schwarzes Pulver in der Retorte zurückbleibt, welches Zinnoxydul ist. Wird dieses Pulver herausgenommen und fein gerieben, so erhält es eine hellere Farbe, aus Grau, Grün und Braun zusammengesetzt. Sein spec. Gewicht ist 6,666. In trockener Luft wird es nicht verändert, aber wenn es in offener Luft von einem glühenden Körper getroffen wird, z. B. dem Funken eines Feuerstahls, so entzündet es sich, brennt mit sehr grosser Intensität unter Ausstossung einer kleinen Menge eines weissen Rauches, und verwandelt sich in ein weisses Oxyd. Selbst das Hydrat des Oxyduls kann in der Lichtflamme entzündet werden, und fährt darauf fort, wie brennender Feuerschwamm, zu verglimmen, aber mit weniger lebhafter Feuererscheinung, als das wasserfreie Oxydul. Das Zinnoxydul wird ohne Aufbrausen von den Säuren aufgelöst. Das Hydrat löst sich leichter als das geglühte Oxydul auf. Durch Kochen mit Wasser wird ersteres zersetzt und in schwarzes

Oxydulpulver verwandelt, welches, in der Flüssigkeit gelassen, sich sehr langsam oxydirt und heller wird. Das Zinnoxydul wird von kaustischem Kali und Natron aufgelöst, aber die Auflösung wird mit der Zeit zerlegt, setzt Zinn ab und enthält Zinnoxyd in Verbindung mit dem Alkali.

Im Zinnoxydul sind 100 Th. Zinn mit 13,6 Th. Sauerstoff verbunden, oder es enthält 88,03 Proc. von ersterem und 11,97 Proc. von letzterem. Es besteht aus 1 Atom Zinn und 1 At. Sauerstoff, Ṡn, und sein Atom wiegt 835,294.

Zinnsesquioxydul. Es ist erst neuerlich von Fuchs entdeckt worden. Nach dessen Vorschrift wird es folgendermaassen erhalten: Man löst Zinnchlorür in Wasser auf und versetzt die Lösung mit frisch ausgewaschenem, noch feuchtem Eisenoxydhydrat. Die Lösung nimmt anfangs eine gewisse Menge davon auf, ohne dass sich etwas niederschlägt, da man selten die Chlorwasserstoffsäure bei der Digestion mit Zinn gesättigt bekommt; alsdann aber fällt das Eisenoxydhydrat beim Kochen Zinnsesquioxydul aus, indem sich in der Auflösung Eisenchlorür bildet. Hierbei tauschen die beiden Metalle den elektronegativen Körper, womit sie verbunden waren, aus, das Eisen vereinigt sich mit dem Chlor des Zinnchlorürs, und das Zinn mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds. Das abgeschiedene Sesquioxydul ist gelblich, was jedoch grösstentheils von Eisenoxyd herrührt, welches von der Flüssigkeit nicht vollkommen aufgenommen wird. Mehr frei von Eisenoxyd erhält man es, wenn Eisenchlorid mit so viel kaustischem Ammoniak versetzt wird, dass sich der anfänglich gebildete Niederschlag nach einer Weile wieder auflöst, und man nun diese Flüssigkeit zu einer Zinnchlorür-Lösung mischt, die man ebenfalls zuvor mit Ammoniak gesättigt hatte. Letztere Auflösung wendet man im Ueberschuss an, und mischt von der ersteren so viel zu, dass das Gefäss ganz voll wird, worauf man es gut verkorkt und einer Digestion von + 50° bis 60° aussetzt. Die frisch gemischte Flüssigkeit ist tief dunkelbraun; in dem Maasse, als sich das Sesquioxydul niederschlägt, wird sie allmählig heller, und zuletzt ist sie nur schwach bläulichgrün gefärbt. Das gebildete Sesquioxydul ist fast weiss, hat jedoch ebenfalls einen Stich in's Gelbe, bemerkbar, wenn man es neben einen vollkommen weissen Körper hält. Es hat eine

schleimige Beschaffenheit und wird, fast wie ein thierischer Schleim, allmählig zusammenhängend; es verstopft die Poren des Filtrirpapiers, ist schwer auszuwaschen und bildet nach dem Trocknen gelbe, durchscheinende Körner. Es ist in diesem Zustand ein Hydrat; bei abgehaltener Luft geglüht, bleiben die Körner nach dem Erkalten schwarz zurück. Sie geben ein graubraunes Pulver, ähnlich dem braunen Anflug, welchen brennende Zinnkügelchen auf Papier hinterlassen, was anzudeuten scheint, dass diese Oxydationsstufe, nebst dem Oxydul, auch bei der Verbrennung des Zinns gebildet werde. In offener Luft erhitzt, wird das Sesquioxydul gelb, woraus hervorzugehen scheint, dass es nach dieser Bereitungsart nicht ganz eisenfrei zu erhalten sein möchte. Ob das Hydrat beim Auswaschen und Trocknen sich höher zu oxydiren anfange, ist noch nicht durch Versuche ermittelt. In feuchtem Zustande wird es ziemlich leicht und vollständig von kaustischem Ammoniak aufgelöst, wodurch sich das Sesquioxydul vom Oxydul unterscheidet, welches letztere in Ammoniak unlöslich oder fast unlöslich ist. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst das Sesquioxydul nur schwer auf; leichter geschieht es mit einer concentrirten Säure, welche, um gesättigt zu werden, gelinde damit digerirt werden muss. Die Verbindung hat einen rein zusammenziehenden, nicht im Mindesten metallischen Geschmack, und unterscheidet sich von einer Auflösung von Zinnoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure dadurch, dass letztere eine Auflösung von Goldchlorid nicht fällt, während die Auflösung des Sesquioxyduls Goldpurpur bildet.

Zufolge seiner Bildungsweise muss das Zinnsesquioxydul dem Eisenoxyd analog zusammengesetzt sein, d. h. es besteht aus 1 Doppelatom Zinn und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{S}n$, und sein Atomgewicht ist 1770,588. Es enthält 83,057 Proc. Zinn und 16,943 Proc. Sauerstoff.

3. *Zinnoxyd.* Es kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden; je nach der Art seiner Bildung, besitzt es nicht allein verschiedene äussere, sondern auch verschiedene chemische Eigenschaften, und bietet eines der charakteristischsten Beispiele von isomerischen Modificationen dar. Als Mineral kommt das Zinnoxyd ziemlich rein und fast stets krystallisirt vor; die Grundform der Krystalle ist ein stumpfes

pfes Octaëder mit quadratischer Basis, ihr spec. Gewicht ist 6,92 bis 6,96. In diesem Zustand ist es bräunlich-gelb und durchscheinend, oder dunkelbraun bis schwarz, es enthält kleine Mengen von Eisen- und Manganoxyd, und ist, wenn es nicht vorher mit Alkali geglüht wird, in Säuren unlöslich.

Die Darstellungsarten des Zinnoxyds sind folgende:

a) Man digerirt reines metallisches Zinn mit Salpetersäure, wovon es in ein weisses Oxyd verwandelt wird, welches nicht im Geringsten in der Säure auflöslich ist, und welches so lange gewaschen wird, als noch das durchgehende Wasser etwas freie Säure enthält. Dieses Oxyd bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver von 4,933 spec. Gewicht, welches ein angefeuchtetes Lackmuspapier, auf das es gelegt wird, röthet und, wenn es destillirt wird, 11 Procent reines Wasser giebt. Es bleibt hierbei ein dunkles Oxyd zurück, welches nach dem Abkühlen hellgelblich wird, und, nach dem Glühen, auf dem nassen Wege eben so unauflöslich ist, als das natürlich vorkommende. Sein spec. Gewicht ist 6,64.

b) Wenn Zinnfeilspäne oder ein feingeriebenes Zinnamalgam mit dem 3- bis 4fachen Gewicht rothem Quecksilberoxyd gemischt und in einer Retorte destillirt werden, so erhält man Quecksilber in metallischer Form, und es bleibt Zinnoxyd von weisser Farbe in der Retorte zurück, das aber übrigens in Zusammensetzung und Eigenschaften dem vorhergehenden ganz gleich ist. Man erhält es auch, wenn das Gold aus geglühtem Goldpurpur mit Königswasser ausgezogen wird.

c) Wenn rauchendes Zinnchlorid (*Spiritus Libavii*), dessen Bereitung ich unter den Salzen anführen werde, in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird, so erhält man eine gelatinöse Masse, die nach dem Trocknen weiss bleibt, wie kleine Stücke Glas aussieht, befeuchtetes Lackmuspapier röthet, und durch Glühen gelb und unauflöslich wird. Sie ist dunkel, so lange sie heiss ist, wird aber während des Abkühlens braun, roth und endlich gelb. Im geglühten Zustande ist sie auf dem nassen Wege unauflöslich.

Das mit Hülfe von Salpetersäure bereitete Zinnoxyd besitzt Eigenschaften, die man bei dem aus dem Zinnchlorid

durch ein Alkali, z. B. Ammoniak, gefällten nicht findet. Es war das erste constatirte Beispiel von Isomerie, welches beobachtet worden ist, wiewohl anfangs natürlicherweise dieser Umstand Anlass geben musste, diese beiden Modificationen für verschieden zusammengesetzt zu halten. Bei Versuchen, die ich im J. 1811 hierüber anstellte, hielt ich das Zinnoxyd, welches aus der Auflösung des überdestillirten Zinnchlorids durch Alkalien gefällt wird, für das damals noch unbekannte Zinnsesquioxydul, denn gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften galten zu jener Zeit in der Chemie als Axiom. Gay-Lussac zeigte jedoch, dass dieses Oxyd mehr Sauerstoff enthalten musste, als ich darin angenommen hatte, und bei erneuerten Versuchen fand ich in beiden Zinnoxyden denselben Sauerstoffgehalt. Diese Thatsache, dass gleich zusammengesetzte Körper ungleiche Eigenschaften haben können, musste nun als eine interessante Ausnahme angesehen werden, bis später allmählig die Anzahl solcher Fälle durch die Erfahrung vermehrt wurde und sich ein allgemeineres Resultat daraus abnehmen liess. In dem Folgenden werden wir das mit Hülfe der Salpetersäure gebildete Zinnoxyd die [a]Modification, und das andere die [b]Modification nennen.

[a]Modification.

Wird nicht von *Salpetersäure* aufgelöst, selbst nicht nach vorhergegangener Behandlung mit Ammoniak.

[b]Modification.

Wird in noch feuchtem Zustande in dem Grade in *Salpetersäure* aufgelöst, dass die Flüssigkeit einen zusammenziehenden Geschmack erhält. Sie setzt nach und nach Zinnoxyd in gelatinösen Klumpen ab und coagulirt sich, wenn sie zu $+50^{\circ}$ erwärmt wird. Setzt man salpetersaures Ammoniak zu, so bleibt die Flüssigkeit klar in dem gewöhnlichen Wärmegrad der Luft. Behandelt man das durch Erhitzen niedergeschlagene Oxyd zuerst mit Ammoniak und dann mit Salpetersäure, so wird es wieder aufgelöst.

[a]Modification.

Wird nicht in *Schwefelsäure* aufgelöst, auch wenn sie concentrirt ist. Aber das Unaufgelöste hat Schwefelsäure aufgenommen, ist aufgeschwollen und gelblich. Wasser zieht wieder die Säure aus.

Wird beinahe gar nicht von *Chlorwasserstoffsäure* aufgelöst, aber verbindet sich damit zu einem in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure unauflöslichen Salze. Wenn die Säure abgegossen, und das Unaufgelöste mit ein wenig Wasser gewaschen wird, so löst es sich nachher in zugegossenem reinen Wasser auf; aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man es mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es löst sich wieder in Wasser auf, wenn die freie Säure abgegossen wird. Erhitzt man die Auflösung in Wasser zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder, und wenn die Auflösung concentrirt war, so gerinnt sie wie Eiweiss.

[b]Modification.

Löst sich in *Schwefelsäure* auf, auch wenn sie verdünnt ist. Die Auflösung wird durch Kochen nicht niedergeschlagen.

Wird in *Chlorwasserstoffsäure* leicht aufgelöst und schlägt sich von einem Ueberschuss an Säure nicht nieder. Die Auflösung bleibt beim Kochen klar. Ebenso verhält es sich, wenn das Oxyd erst in Salpetersäure aufgelöst gewesen, durch Wärme daraus abgeschieden und darauf in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst war. Das rauchende Zinnchlorid lässt sich in allen Proportionen mit Chlorwasserstoffsäure mischen, ohne niedergeschlagen zu werden, und wenn ein geringer Ueberschuss von Säure zu seiner Mischung mit Wasser gesetzt wird, bleibt es beim Kochen klar und unverändert.

Das Zinnoxyd in diesen verschiedenen Zuständen lässt sich sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien auflösen, und wenn es von Säuren wieder niedergeschlagen wird, so behält es dieselben Eigenschaften wie vor der Auflösung in Alkali; es kann also auf diese Art von der Verbindung mit Säuren zu der mit Alkali gebracht und wieder zurückgebracht werden, ohne die anfangs in Folge der Bereitungsart erhaltenen Eigenschaften zu verändern. Gleichwohl lassen sich beide Modificationen eine in die andere ver-

wandeln. Das [a]Oxyd z. B. wird in [b]Oxyd verwandelt, wenn es noch feucht mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und, nach Abgiessung der Flüssigkeit, bei gelinder Hitze zur Trockne destillirt wird. Was übergeht, ist in der [b]Modification; das zurückbleibende ist zwar noch [a]Oxyd; wird es aber mit einer neuen Menge concentrirter Säure übergossen und wiederum destillirt, so erhält man noch mehr von [b]. Wird dagegen die Chlorverbindung von [b] mit Salpetersäure vermischt und gekocht, so geht der grösste Theil davon in [a]Oxyd über.

Das Zinnoxyd verhält sich zu den Salzbasen wie eine sehr schwache Säure, und obgleich ich in diesen Verbindungen keinen Unterschied, nach den zwei erwähnten verschiedenen Zuständen des Oxyds, kenne, kann jedoch die Modification, worin das Oxyd in diesen Salzen sich befindet, leicht durch Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure entdeckt werden, die im ersten Falle sowohl die Basis als das Zinnoxyd auflöst, aber im zweiten die Basis auflöst und das Zinnoxyd hinterlässt. Wenn das mit Salpetersäure behandelte Zinnoxyd, nach völligem Auswaschen, mit einer Lauge von kaustischem *Kali* übergossen und eine Weile digerirt wird, so löst sich viel Zinnoxyd auf, und wenn die Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, setzt sie kleine, körnige, weisse Krystalle ab, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht bestimmt ist. In der Auflösung von Zinnoxyd in kaustischem Kali bewirkt Alkohol einen weissen Niederschlag; dieser ist saures zinnsaures Kali.

Wird Kali mit vielem Wasser verdünnt und mit dem Hydrat des Oxyds, so lange als sich noch etwas auflöst, gekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, die, wenn sie sich geklärt hat, im Durchsehen dunkelgelb und bei Reflection bläulichweiss und opalisirend ist. 1 Th. Kali kann darin 16 Th. Zinnoxyd aufnehmen. Dampft man diese Auflösung ab, so bildet sie eine Gallerte, die zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder auflöslichen Masse langsam eintrocknet. Wird diese Masse bis zum Glühen erhitzt, so scheidet sich das Zinnoxyd grösstentheils vom Kali ab, wird gelb, unauflöslich, und Wasser zieht Kali mit einer geringen Quantität Oxyd aus. Man muss das Oxyd jetzt mit einer grösseren Menge

Kali glühen, um es auf dem nassen Wege wieder auflöslich zu machen. Kohlensaures Kali löst das Hydrat des Zinnoxyds auf, aber so, dass, wenn das Hydrat damit übergossen wird, sich das Oxyd mit Kali verbindet, ohne dass die Verbindung von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird. Giesst man diese ab, wäscht das Oxyd mit ein wenig reinem Wasser und übergiesst es darauf mit einer grösseren Menge reinem Wasser, so wird es zur emulsionsähnlichen Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Zusatz von kohlensaurem Kali wieder niedergeschlagen wird. Dieser Umstand bewirkt, dass Zinnoxyd, welches mit kohlensaurem Alkali aus seinen Verbindungen niedergeschlagen ist, gewöhnlich während des Waschens, wenn reines Wasser zukommt, milchig durch das Filtrum geht, so wie wir gesehen haben, dass es mit der Titansäure der Fall ist. Bei analytischen Untersuchungen macht dieses viele Schwierigkeit. Ich habe dann das Zinnoxyd mit basischem bernsteinsauren Ammoniak niedergeschlagen, wobei es völlig unauflöslich wird. Diese Wirkung der kohlensauren Alkalien beruht darauf, dass das Zinnoxyd eine geringe Menge der ersteren in zweifach kohlensaures Salz verwandelt, und eine in der Form von Emulsion im Wasser auflösliche Verbindung bildet. — Das Zinnoxyd verhält sich gegen *Natron* auf dieselbe Weise, wie es sich gegen Kali verhält.

Sein Verhalten zum *Ammoniak* ist beinahe dasselbe. Wenn eine Auflösung von zinnsaurem Kali mit Salmiak gemischt wird, so entsteht ein in reinem Wasser auflöslicher Niederschlag, der zinnsaures Ammoniak ist. Diese Auflösung wird von zugegossenem kaustischen Ammoniak wieder niedergeschlagen. Wird eine Auflösung von zinnsaurem Ammoniak in offener Luft sich selbst überlassen, so wird sie nach einigen Tagen dickflüssig wie Gummiwasser, bleibt aber klar. Im Allgemeinen werden alle gesättigten Auflösungen von Zinnoxyd in Alkali, nachdem sie eine Zeit lang aufbewahrt worden sind, gallertartig und halb steif. Versucht man dann, sie zu filtriren, so geht das Zinnoxyd wie eine Emulsion durch das Filtrum, und die Flüssigkeit fängt nach einigen Tagen wieder an zu gelatiniren.

Aus einer Auflösung von zinnsaurem Kali schlagen *Baryt-*, *Strontian-* und *Kalkwasser* weisse Verbindungen von zinn-

sauren Erden nieder, die von Säuren ohne Aufbrausen aufgelöst oder zerlegt werden. Zinnsaures Alkali, mit Auflösungen von Erden und Metalloxyden gemischt, schlägt zinnsaure unauflösliche Salze, in demselben Sättigungszustande wie derjenige des alkalischen Salzes, nieder, welche bisher wenig untersucht worden sind, aber die oft bei der Analyse zinnhaltiger Stoffe gebildet werden, und die Untersuchung erschweren.

Die zinnsauren Salze zeichnen sich alle dadurch aus, dass sie beim Glühen so zersetzt werden, dass der grössere Theil des Zinnoxyds in jene Art von chemischer Indifferenz übergeht und die Base verlässt, die nur eine geringe Menge Zinnoxyd behält. Hat die Base Gelegenheit, Kohlensäure aufzunehmen, so verlässt sie das Zinnoxyd gänzlich.

Im Zinnoxyd sind 100 Th. Metall mit 27,2 Th. Sauerstoff verbunden; oder es enthält 78,62 Proc. Metall und 21,38 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Zinn und 2 At. Sauerstoff, $\dot{S}n$, und sein Atom wiegt 935,294. Seine Sättigungscapacität als Säure hat noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. In dem Niederschlage, welcher von Barytwasser aus zinnsaurem Kali erhalten wird, enthält das Zinnoxyd 8mal so viel Sauerstoff als die Baryterde, wonach sie also 2,672 sein würde. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass es in mehr gesättigten Verbindungen doppelt so gross ist oder 5,345.

Das Zinnoxyd hat mancherlei technische Anwendung; es wird gebraucht zum Poliren von harten Gegenständen, namentlich Glas und harten Steinen, und ferner zur Darstellung von weissem Email verschiedener Art, namentlich für die Glasur auf Fayence. Für diese Zwecke wird es durch Calciniren des Zinnes bereitet, und nachher gemahlen und geschlämmt.

Schwefelzinn. Das Zinn verbindet sich in 3 Verhältnissen mit Schwefel. 1. *Zinnsulfuret.* Es bildet sich leicht durch Zusammenschmelzen beider Körper, wiewohl dazu eine Temperatur erfordert wird, die den grössten Theil des Schwefels verjagt, wesshalb eine völlig gesättigte Verbindung nicht ohne Umwege gewonnen werden kann. Im Augenblick der Verbindung wird die Masse glühend. Das Zinnsulfuret wird in reinem Zinn aufgelöst, und, wie es scheint, in allen

Verhältnissen. Um eine neutrale Verbindung zu gewinnen, muss man das nach der ersten Zusammenschmelzung erhaltene Schwefelzinn pulverisiren, nochmals mit einem gleichen Gewicht Schwefel mischen, und in einem Destillationsapparate bis zum glühenden Fluss erhitzen. Man erhält dann eine geflossene, metallische, blaugraue und strahlig krystallisirte Masse, die Zinnsulfuret ist. Es wird ohne Rückstand in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und das sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird von kaustischem Kali vollkommen absorbirt. Auf dem nassen Wege erhält man diese Verbindung, wenn Zinnoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Es ist eine Schwefelbase. Es besteht aus einem Atom Zinn und 1 Atom Schwefel, $\dot{S}n$, sein Atom wiegt 936,459, und es enthält 21,48 Proc. Schwefel und 78,52 Zinn.

2. *Zinnsesquisulfuret.* Es wird erhalten, wenn das vorhergehende, zu feinem Pulver gerieben, mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts gepulvertem Schwefel gemischt und destillirt wird, bis dass bei dunkeler Rothglühhitze kein Schwefel mehr überdestillirt. Es bleibt eine dunkelgraugelbe, metallisch-glänzende Masse in der Retorte zurück, die, mit einem harten Körper gerieben, einen glänzenden Strich giebt. Es kann durch erneuerte Umschmelzung mit mehr Schwefel nicht auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden. Das Sulfuret gewinnt bei dieser Operation $10\frac{1}{2}$ Procent an Gewicht; das Metall nimmt also darin noch $\frac{1}{2}$ Mal so viel Schwefel auf, und das Sesquisulfuret besteht aus 70 Proc. Zinn und 30 Procent Schwefel, oder aus 1 Doppelatom Zinn und 3 Atomen Schwefel, $\dddot{S}n$, und sein Atom wiegt 2074,083. Bei Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure giebt es Schwefelwasserstoff und erhält eine höhere gelbe Farbe, wobei $\frac{1}{4}$ des Zinns aufgelöst wird, und die übrigen $\frac{3}{4}$ im Maximum geschwefelt zurückbleiben. Im strengen Feuer wird es zu Sulfuret reducirt, und giebt $\frac{1}{3}$ seines Schwefels ab.

3. *Zinnbisulfuret* oder *Zinnsulfid.* Es kann auf nassem und auf trocknem Wege gebildet werden. Auf dem nassen Wege wird es erhalten, wenn das Sesquisulfuret, wie so eben erwähnt wurde, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder wenn Zinnoxydhydrat in Kalium-Sulfhydrat oder Schwefelammonium aufgelöst und daraus mit Chlorwasserstoffsäure

niedergeschlagen, oder wenn Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Der Niederschlag ist schmuziggelb, voluminös, und, wenn die Flüssigkeit nicht viel freie Säure enthält, schwer auszuwaschen. Nach dem Trocknen bildet es harte, dunkelgelbe, im Bruch glasige Stücke, die viel Wasser zurückhalten. Bei der Destillation decrepitiren sie, und geben auf einmal ihren Ueberschuss von Schwefel und ihr Wasser ab, und verwandeln sich, wenn die Hitze nicht bis zu starkem Glühen geht, zu Sesquisulfuret.

Das auf dem trocknen Wege bereitete Zinnsulfid wird Musivgold, *Aurum Musivum* oder *Mosaicum* genannt. Das Musivgold ist ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der Alchemisten gewesen, die sich viel damit beschäftigt haben. Unter den vielen Vorschriften zu seiner Bereitung ist die gewöhnlichere folgende: 12 Th. reines Zinn werden mit 6 Th. Quecksilber amalgamirt, und in einem gläsernen Mörser mit 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak zusammengerieben, worauf die Masse in einen gläsernen Kolben gelegt wird, welcher im Sandbade langsam erhitzt wird, bis keine weisse, nach Schwefelwasserstoffgas riechende Dämpfe sich mehr zeigen. Darauf wird die Hitze bis zum dunklen Rothglühen verstärkt, wobei Zinnober und Zinnchlorür sich sublimiren. Das Musivgold bleibt am Boden in Form einer goldglänzenden, schuppigen Masse zurück. Das Quecksilber dient bei dieser Operation dazu, das Zinn leichtflüssiger zu machen und seine Verbindung mit dem Schwefel zu befördern; und die Anwesenheit des Salmiaks verhindert die hohe Temperatur, welche durch die Schwefelung entsteht, und die das Zinn sogleich zu Sulfuret reduciren würde, was jetzt durch Anwesenheit dieses flüchtigen Stoffes zwischen den kleinsten Theilen des Metalls und des Schwefels verhindert wird. Der Salmiak scheint dadurch zu dieser Präparation ganz unentbehrlich zu sein. Daher erhält man auch Musivgold aus dem Zinnsulfuret, wenn es mit Schwefel und Salmiak gemischt und erhitzt wird. Man erhält es ebenfalls aus Zinnoxyd, wenn man es mit Schwefel und Salmiak erhitzt, wobei schwefligsaures Gas sich entwickelt. Ohne Salmiak erhält man nur Sesquisulfuret.

Das Musivgold ist, wenn seine Darstellung völlig gelang, goldgelb und bildet halb durchsichtige, glänzende Schuppen,

die sich weich und talkartig anfühlen, und sich mit Leichtigkeit über die Haut ausstreichen lassen. Von anderen Säuren als Königswasser wird es nicht aufgelöst. Es hat nur in geringem Grade die Eigenschaft einer Schwefelbase, dagegen aber ist es ein starkes Sulfid. Von Kalihydrat wird es aufgelöst, und die Auflösung enthält ein Gemenge von zinnsaurem Kali mit Kalium-Sulfostannat (Zinnsulfid-Schwefelkalium). Beim Kochen mit kohlensaurem Kali treibt es die Kohlensäure aus, und es bilden sich dieselben Salze. Von den starken Schwefelbasen wird es ruhig aufgelöst; die Sulfhydrate dagegen werden davon zersetzt, indem sich der Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Auflösungen sind nur wenig gefärbt, sie sind nur schwach gelblich. Digerirt man sie mit einem Ueberschuss von fein gepulvertem, auf nassem Wege bereitetem Zinnsulfid, so nimmt das Kalium Schwefel daraus auf, und es scheidet sich Zinn ab, indem sich leberbraunes Zinnsesquisulfuret bildet. Wird dieses darauf mit kaustischem Kali übergossen, so wird es schwarz, es löst sich Zinnsulfid auf, und es bleibt Zinnsulfuret zurück. Musivgold kann die Rothglühhitze nicht vertragen, ohne zersetzt zu werden. Setzt man es einer sehr langsam erhöheten Temperatur aus und bricht die Operation ab, ehe alles zersetzt ist, so erhält man am Boden Sulfuret in Form einer dunkeln, bleigrauen, blasigen Masse. Ueber dieser liegt eine $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Linie dicke Lage von Sesquisulfuret, und die oberste Schicht wird von unzersetztem Musivgolde gebildet. Der geringe Durchmesser der mittelsten Lage zeigt an, dass diese eine unbedeutend höhere Temperatur als das Musivgold vertragen kann. Es sublimirt sich Schwefel, und wenn das Musivgold, wie es bisweilen geschieht, nicht recht rein gewesen ist, so erhält man zugleich ein wenig Zinnober.

Im Zinnsulfid nimmt das Metall doppelt so viel Schwefel als im Zinnsulfuret auf, oder es besteht aus einem At. Zinn und 2 At. Schwefel, $\ddot{S}n$, und sein Atom wiegt 2074,083. Es enthält 64,63 Proc. Zinn und 35,37 Proc. Schwefel.

Man gebraucht das Musivgold zum Bronziren von Gypsfiguren, zum Vergolden von Papier, Holz etc.; zuweilen werden auch die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen damit belegt.

Phosphorzinn. Mit Phosphor lässt sich das Zinn, auf die gewöhnliche Weise, leicht vereinigen. Die Verbindung ist

silberweiss, weich und hämmerbar. Nach dem Schmelzen krystallisirt sie beim Erkalten; sie hat ein blättriges Gefüge. Feilspäne davon, auf glühende Kohlen geworfen, entzünden sich, indem der Phosphor mit Flamme verbrennt. Dieses Phosphorzinn enthält, nach Pelletier, 15 Proc. Phosphor. Eine andere Verbindung erhält man, nach H. Rose, auf nassem Wege, wenn wasserfreies Zinnchlorid mit Phosphorwasserstoffgas gesättigt, und diese Verbindung alsdann mit Wasser übergossen wird. Dabei lösen sich Chlorwasserstoffsäure und Zinnchlorür auf, und es scheidet sich Phosphorzinn als ein gelbes Pulver ab, welches sich nur schwer von der Flüssigkeit abfiltriren lässt. Das Zinn hält den Phosphor mit nur so schwacher Verwandtschaft gebunden, dass, wenn die Verbindung gelinde in Wasserstoffgas erhitzt wird, der Phosphor abdestillirt und geschmolzenes Zinn zurückbleibt. Dieses Phosphorzinn besteht aus 55,5 Proc. Zinn und 44,5 Proc. Phosphor, entsprechend 1 Atom Zinn und 3 Atomen Phosphor, SnP^3.

Ob sich das Zinn mit *Kohlenstoff* und mit *Wasserstoff* verbinden könne, ist noch unbekannt. Der Metallgehalt, der in dem Wasserstoffgas gefunden wurde, das bei der Auflösung von Zinn in Chlorwasserstoffsäure entbunden wird, bestand immer in Arsenik.

Zinnlegirungen. Die meisten geschmeidigen Metalle werden durch Zusatz von Zinn spröde und weniger geschmeidig; man nannte deswegen vormals das Zinn *Diabolus metallorum.*

Das Zinn verbindet sich leicht mit *Kalium* und *Natrium.* Die erhaltenen Verbindungen sind weniger leichtflüssig als Zinn, und die Kaliumverbindung entzündet sich leicht in der Luft, wenn sie mehr als $\frac{1}{5}$ Kalium enthält. Durch Glühen von granulirtem Zinn mit saurem weinsauren Kali oder Natron nimmt das Zinn eine kleine Menge dieser Metalle auf.

Selen und Zinn schmelzen mit Feuererscheinung leicht zusammen. Das Zinn bildet damit eine angeschwollene Masse von grauer Farbe und starkem metallischen Glanz, besonders an den Stellen, die an dem Glasgefässe gelegen hatten, oder welche mit dem Polirstahl gerieben worden sind. Beim Rösten wird es leicht zersetzt; es verdampft Selen, und

Zinnoxyd bleibt zurück. Man erhält Zinnbiseleniet, wenn Zinnchlorid mit Selenwasserstoff gefällt wird.

Mit *Tellur* schmilzt das Zinn leicht zusammen; die Verbindung ist nicht näher untersucht.

Arsenik und Zinn geben eine Metallmasse, die weisser, härter und klingender als reines Zinn ist. Ein Gemisch von 15 Th. Zinn und 1 Th. Arsenik krystallisirt in breiten Blättern wie Wismuth. Es ist schwerflüssiger als Zinn, und wird durch Schmelzen in offener Luft zersetzt, wobei Arsenik verflüchtigt wird. Die Verbindung wird mit Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Die Verbindung des Zinns mit *Molybdän* ist ein unschmelzbares Pulver. Mit *Wolfram* giebt es eine hellbraune, poröse und etwas streckbare Mischung.

Zinn mit *Antimon* giebt ein weisses, hartes und klingendes Gemisch. Man soll es zu den Platten, worauf Noten gravirt werden, gebrauchen. Das Pewter der Engländer (das Zinn, welches zu Trinkgefässen verarbeitet wird) enthält $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Antimon. Das schönste Pewter soll bestehen aus: 100 Th. Zinn, 8 Th. Antimon, 1 Th. Wismuth und 4 Th. Kupfer. Ist es frei von Blei, so behält es sehr gut seinen Glanz. Das Blei vermindert bedeutend die Geschmeidigkeit des Pewters. 1 Th. Antimon mit 3 Th. Zinn kann geschmiedet werden, bekommt aber Risse an den Kanten. Wenn dem Zinn Antimon beigemischt ist, das bei der Auflösung in Salpetersäure mit dem Zinn unaufgelöst zurückbleibt, so kann man die Anwesenheit und Quantität desselben nach der Methode von Chaudet sehr gut bestimmen, indem man das Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt; da aber 1 Th. Antimon 3 Th. Zinn gegen die Einwirkung der Säure schützt, so darf die Legirung höchstens $\frac{1}{20}$ Antimon halten; sie wird also zuerst mit so viel reinem Zinn zusammengeschmolzen, dass sie nur diese Proportion oder weniger enthält. Das Zinn wird dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und lässt das Antimon, in Form eines schwarzen, metallischen Pulvers, zurück. Gay-Lussac hat eine andere Scheidungsmethode angegeben; er löst die abgewogene Legirung in Chlorwasserstoffsäure, die mit ein wenig Salpetersäure versetzt ist, und schlägt aus dieser Auflösung das Antimon mit metallischem

Zinn nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Verbindungen des Zinns mit den edlen Metallen sind schon beschrieben worden. 1 Th. *Iridium* giebt mit 4 Th. Zinn eine geschmeidige Legirung, die aber viel härter als Zinn ist. Die Vereinigung geht erst bei starker Weissglühhitze vor sich.

Mit *Quecksilber* bildet das Zinn ein Amalgam. 3 Th. Quecksilber und 1 Th. Zinn geben cubische Krystalle. Man bedient sich des Zinnamalgams zur Belegung der Spiegel. Diess geschieht folgendermaassen: Man reinigt die Oberfläche des Glases auf's Genaueste, und reibt sie mit ein wenig Zinnamalgam und einem ledernen Lappen, um allen Staub fortzunehmen. Alsdann wird Zinnfolie oder Stanniol auf einer ebenen Tafel von Stein ausgebreitet und mit Quecksilber amalgamirt, worauf das Glas leicht darüber geschoben wird, um die angelaufene Oberfläche des Zinnamalgams wegzuschieben, wobei man auf's Sorgfältigste verhütet, dass keine Blasen entstehen. Das Glas wird alsdann mit Gewichten beschwert, und nachdem das meiste Quecksilber ausgepresst ist, in schiefer Richtung gestellt, um das überschüssige Quecksilber abfliessen zu lassen. Es vergehen mehrere Wochen, ehe das Amalgam vollkommen hart wird. — Gläserne Kugeln werden inwendig mit einem mehr zusammengesetzten Amalgam belegt, welches aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth mit 10 Th. Quecksilber bereitet wird. Dieses hat die Eigenschaft, wenn man es in einem gläsernen Gefässe umherlaufen lässt, einen Schwanz zu bilden, welcher am Glase haftet und es gleichsam versilbert. Wird es eingegossen und auf allen Theilen des gereinigten, trocknen Glases umhergeführt, so bleibt es fest sitzen und macht die gläserne Kugel spiegelnd. Nach einiger Zeit wird die Belegung hart.

Die Legirung von Zinn mit *Wismuth* ist leichtflüssiger als jedes der Metalle für sich. Nach Rudberg's Beobachtung schmilzt die leichtschmelzbarste Verbindung beider bei + 143°. Sie besteht aus 45,33 Zinn und 54,67 Wismuth, was 1 Atom von jedem ausmacht, Bi Sn. Mischt man dieselbe in anderen Verhältnissen, so erstarrt zwar das Gemisch zuletzt stets bei derselben Temperatur, nämlich bei + 143°,

aber in der Art, dass sich in der geschmolzenen Masse zuerst eine andere Verbindung in fester Form absetzt, so, dass zuletzt das Verhältniss BiSn wieder hergestellt wird. Dass sich diess so verhalte, findet man beim Einsenken eines Thermometers; so lange die Abkühlung ohne Erstarrung dauert, sinkt es regelmässig, aber so bald ein Theil der Verbindung sich in fester Form abzuscheiden anfängt, bleibt es so lange auf demselben Punkt stillstehend, als die Abscheidung dauert, worauf es wieder eben so regelmässig wie vorher zu sinken fortfährt. Diese beiden Punkte kann man durch die Benennungen Ausscheidungspunkt und Erstarrungspunkt unterscheiden, die letztere für denjenigen, wobei die ganze Masse fest wird. Die Verbindung BiSn hat keinen Ausscheidungspunkt, sondern bloss einen Erstarrungspunkt. Werden dagegen die Metalle in dem Verhältniss mit einander gemischt, dass die Menge des Wismuthes 0,31 ausmacht, so bekommt das Gemisch einen Ausscheidungspunkt bei $+192^{0}$; beträgt sie 0,475, so fällt dieser Punkt bei $+153^{0}$; beträgt sie 0,644, so fällt er bei $+152^{0}$; von 0,73 bei $+177^{0}$, und zuletzt von 0,783 wieder bei $+192^{0}$. — Die Legirung beider Metalle ist hart und spröde. Chlorwasserstoffsäure löst daraus das Zinn auf und lässt das oxydirte Wismuth in Form eines weissen Pulvers zurück; aber es löst sich, nach Chaudet; etwas Wismuth zugleich in der Säure auf, wenn die Quantität des dabei befindlichen Wismuths $\frac{1}{40}$ des Gewichts der Metallmischung übersteigt, in welchem Falle das Wismuth durch Zinn niedergeschlagen und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Ein geringer Gehalt von Wismuth vermehrt den Glanz, die Härte und den Klang des Zinns.

Kupfer und Zinn bilden die Metallgemische, welche man Bronze, Kanonen- und Glocken-Metall nennt. Ein kleiner Zusatz von Zinn zum Kupfer giebt der Mischung eine gelbliche Farbe und mehr Härte, wobei das Kupfer seinen festen Zusammenhang behält. Es wurde von den Alten zu Schwertern und Waffen benutzt, ehe der Stahl bekannt war. Jetzt bedient man sich einer solchen Mischung von 10 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn zu Kanonen. Wird diese Metallmischung einem langsamen Erkalten überlassen, so scheidet sich das Zinn vom Kupfer ab. Wenn man daher den verlorenen Kopf nach dem Giessen der Kanonen abbricht, so

zeigt die Bruchfläche ein mechanisches Gemenge von Zinn mit Kupfer, und wenn die Masse zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt wird, so fliesst das Zinn aus und lässt eine poröse Masse von weniger zinnhaltigem Kupfer zurück. Im gewöhnlichen Leben nennt man dieses Metallgemisch Metall. Mit mehr Zinn, wie 20 bis 25 Proc., wird die Masse elastisch, klingend und spröde, sie wird zu Glocken angewandt. Langsam erkaltet, wird sie hart. Glühend in Wasser gelöscht, wird sie weich und kann gedrehet und in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze geschmiedet werden. Ein noch grösserer Zusatz von Zinn giebt eine weisse, silberähnliche Metallmischung, welche Politur annimmt und zu Metallspiegeln gebraucht wird. Ein kleiner Zusatz von Arsenik verbessert das Spiegelmetall, welches gewöhnlich aus 3 Th. Kupfer mit 1 Th. Zinn und etwas Arsenik, oder aus 2 Th. Kupfer, 1 Th. Zinn und $\frac{1}{16}$ Arsenik besteht. Little schreibt 32 Th. Kupfer, 4 Th. Messing (Stecknadeldrath), $16\frac{1}{2}$ Th. Zinn und $1\frac{1}{4}$ Arsenik vor. Die zusammengeschmolzene Mischung wird granulirt, und dann noch einmal umgeschmolzen. Obgleich Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen in Säuren niederschlägt, so kann das Zinn doch auf Kupfer gefällt, und das Kupfer mit Zinn überzogen werden, wie das Verzinnen der Stecknadeln beweist. Man löst Zinn in einer Mischung von 1 Th. saurem weinsteinsauren Kali, 2 Th. Alaun und 2 Th. Kochsalz mit einer gewissen Menge Wasser auf, und legt die Stecknadeln hinein. Man mag nun die Nadeln noch so lange darin liegen lassen, so werden sie nicht verzinnt; aber wirft man ein kleines Stück Zinn hinein, so vollendet sich diese Operation mit allen Nadeln, die mit einander in Berührung liegen. Wird keine Nadel vom Zinn berührt, so entsteht keine Verzinnung. Man sieht leicht ein, dass dieses eine elektrochemische Erscheinung ist, welche durch die Berührung des Zinns mit dem Kupfer entsteht. Mit Alaun ohne Weinstein gelingt die Verzinnung ebenfalls, aber sie wird matt wie weissgekochtes Silber. Man kann folgenderweise auf nassem Wege kleine Gegenstände von Eisen, Kupfer oder Messing verzinnen: Man vermischt Alaun, Weinstein und Kochsalz in dem eben angeführten Verhältnisse und setzt dann etwas schwefelsaures Zinnoxydul oder etwas Zinnchlorür zu. Dann bringt

man einen Streifen Zink in Berührung mit dem zu verzinnenden Gegenstande und legt beide in die Flüssigkeit. Nach einigen Augenblicken ist er verzinnt, vorzüglich, wenn die Flüssigkeit erwärmt war. Ist die Oberfläche matt, so erhält sie Glanz, wenn sie, nach Behandlung mit Wasser, welches ein wenig freies Alkali oder auch Kalkwasser enthält, und darauf Abspülung mit reinem Wasser, mit Leinen gerieben wird. Dieser Ueberzug schützt vor dem oxydirenden Einflusse der Luft.

Die Anwendbarkeit des Zinns zu mancherlei Hausgeräthen ist allgemein bekannt. (Siehe hierüber die Legirungen des Bleies mit Zinn.) Seine geringe Auflöslichkeit in schwachen Säuren macht es zu Schalen und Tellern anwendbar, und in den Apotheken bedient man sich dieses Metalls zu Kochgefässen und zu Kühlgeräthschaften bei Destillationen. In metallischer Form, in Pulver verwandelt, bedient man sich desselben in der Arzneikunde als wurmvertreibenden Mittels, und seine Verbindungen mit Chlor sind in der Färberei sehr wichtig.

13. Blei. (*Plumbum.*)

Gleich dem Zinn und Kupfer ist das Blei eines der längst bekannten Metalle; schon in den Büchern Mosis wird seiner erwähnt. In der Natur kommt es am meisten mit Schwefel verbunden vor, als Bleiglanz, bisweilen als Oxyd, und nicht selten mit Säuren zu Salzen verbunden.

Das Blei wird im Grossen meistens bei der Ausscheidung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz erhalten. An einigen Stellen in England wird Blei aus nicht silberhaltigem Bleiglanz geschmolzen, und dieses Blei ist gewöhnlich das reinste. Die Operation hierzu ist ganz einfach. In einen Flammofen mit niedrigem Gewölbe legt man den durch Waschen gereinigten Bleiglanz und erhitzt ihn bis zum Glühen. Es verbrennt dabei der Schwefel und ein Theil des Bleies, während der Sauerstoff nicht hinreicht, einen andern Theil Blei zu oxydiren, welches in der halbgeschmolzenen Masse untersinkt. Man giebt eine mässige Hitze, bis der grösste Theil des Schwefels verbrannt ist, worauf man die Hitze wieder vermehrt, damit die Masse schmelzen und das reducirte Blei heruntersinken kann. Nun wirft man einige Schau-

feln kaustischen Kalk auf die Oberfläche der geschmolzenen Schlackenmasse, wovon sie gesteht, so, dass sie weggeschafft, und das entblösste Blei abgelassen werden kann. Die Schlacke, welche sehr viel schwefelsaures Blei enthält, wird wieder in dem Ofen ausgebreitet und noch einmal umgeschmolzen, wobei der Kalk sich mit der Schwefelsäure verbindet, und das Bleioxyd von noch in der Schlacke zurückgebliebenen Schwefelmetallen reducirt wird, so, dass man noch eine Quantität Blei erhalten kann; aber dieses ist weniger rein, enthält Eisen und ist härter.

Das im Handel vorkommende Blei enthält gewöhnlich etwas Kupfer und Eisen, und nicht selten auch Spuren von Silber. Um vollkommen reines Blei zu erhalten, muss man das Bleioxyd zuerst von dem Kupfergehalt befreien, der ihm sehr hartnäckig anhängt. Nach Bischof geschieht diess ziemlich leicht dadurch, dass man es in verschlossenen Gefässen mit kohlensaurem Ammoniak macerirt, welches sich durch Auflösung des Kupfers blau färbt. Das Ammoniaksalz kann wieder gewonnen werden, wenn die abgegossene Flüssigkeit nachher vom aufgelösten Kupferoxyd abdestillirt wird. Das Bleioxyd wird ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und durch Eintropfen einer Lösung von Chlorblei auf einen Silbergehalt geprüft. Entsteht ein Niederschlag, so wird so lange von einer in der Wärme gesättigten Lösung von Chlorblei zugetropft, als noch Chlorsilber niederfällt; alsdann wird die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren verdunstet. Durch wiederholte Krystallisation wird das erhaltene salpetersaure Bleioxyd vollkommen von fremden Metallsalzen befreit; es wird gepulvert, in einem Tiegel zur Austreibung der Salpetersäure erhitzt, und alsdann mit etwas schwarzem Fluss geschmolzen, wodurch das Blei reducirt wird.

Das reine Blei hat eine bläulichgraue Farbe, vielen Glanz, und wenn es nicht zu schnell abgekühlt worden, ist es so weich, dass es sich, auch in dicken Scheiben, beinahe wie nasses Leder, mit Leichtigkeit biegen lässt. Es ist etwas abfärbend, und giebt auf Papier und Leinen einen graphitähnlichen Strich. Sein spec. Gewicht ist 11,445. Das des unreinen Blei's dagegen ist nur 11,352. Es wird durch Hämmern nicht vermehrt. Das Blei lässt sich zu dünnen Blättern strecken, hat aber wenig Zähigkeit. Ein Drath von $\frac{1}{10}$ Zoll Dicke

Dicke zerreisst schon, wenn man ein Gewicht von 29½ Pfund daran hängt. Das geschmolzene Blei erstarrt, nach Creighton's Versuchen, bei + 322¼°, und seine Temperatur steigt nicht im Geringsten im Augenblick des Erstarrens, so wie es mit Zinn und Wismuth geschieht. Nach Rudberg ist sein Schmelzpunkt bei + 325°, nach Kupffer bei + 334°. Beim Weissglühen geräth es in's Kochen und fängt an, sich zu verflüchtigen; und wenn es langsam abgekühlt wird, krystallisirt es in 4seitigen Pyramiden oder Octaëdern. Das beste Lösungsmittel für das Blei ist die Salpetersäure; vermischt man dieselbe aber mit Schwefelsäure, so löst es sich so gut wie nicht auf. Auch Chlorwasserstoffsäure vermindert das Lösungsvermögen der Salpetersäure. Es hat diess darin seinen Grund, dass sich in beiden Fällen sehr wenig lösliche Verbindungen bilden.

Das Atom des Bleies wiegt 1294,498 und wird mit Pb bezeichnet.

Bleioxyde. Das Blei hat vier Oxydationsstufen; ein Suboxyd, ein Oxyd und zwei Superoxyde. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist nicht so stark, dass es bei Auflösung in Säuren Wasser zersetzen kann.

1. *Bleisuboxyd.* Es wird gebildet, wenn metallisches Blei der Luft ausgesetzt wird. Der metallische Glanz verschwindet nach und nach, und es überzieht sich mit einem graublauen Häutchen, welches immer dunkler wird. Hält man dabei das Blei in einer höheren Temperatur, die jedoch zum Schmelzen nicht hinreichend ist, so nimmt dieses Häutchen an Dicke zu und wird endlich schwarzgrau. Erhitzt man das Blei bis zum Schmelzen, so wird diese Haut in einem Augenblick oxydirt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. In grösserer Menge erhält man dieses Suboxyd, wenn oxalsaures Bleioxyd der trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas sich entwickelt, und in der Retorte ein dunkelgraues Pulver zurückbleibt. Diese Bereitungsmethode ist von Dulong entdeckt. Die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Suboxyds sind noch nicht näher untersucht.

2. *Bleioxyd.* Man erhält es, wenn geschmolzenes Blei in der Luft oxydirt, oder wenn Blei in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockenheit abgedampft und das Salz

im Platintiegel geglüht wird. Seine Farbe ist gelb, aber es hat einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, und ein rothgelbes Pulver. Solche Bleisalze, die, ohne zu schmelzen, im Feuer zersetzt werden, z. B. basisches salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd, liefern pulveriges Oxyd von einer sehr schönen, schwefelgelben Farbe; aber auch diess wird beim Reiben roth. Man nannte es ehemals *Massicot*. Houtou-Labillardière fand, dass Bleioxyd, in kaustischem Natron aufgelöst und einige Monate dem Einflusse der Luft überlassen, aus dieser Auflösung in weissen, halbdurchsichtigen, regelmässigen Dodecaëdern krystallisirte, die im Glühen nicht verändert wurden und also kein Wasser enthielten. Es fand sich bei der Prüfung, dass diese Krystalle reines Bleioxyd waren. Becquerel brachte diese Krystalle auf pyrochemischem Wege hervor, indem er, auf die Art, wie beim Kupferoxyd angeführt wurde, Bleioxyd in schmelzendem Kalihydrat auflöste und die geschmolzene Masse langsam erkalten liess. Beim Ausziehen des Kali's mit Wasser blieben kleine Würfel und quadratische Tafeln von Bleioxyd zurück. — Das Bleioxyd schmilzt in der Glühhitze und bildet nach dem Erstarren eine durchscheinende, gelblichrothe, krystallinische Masse, die sich leicht in etwas biegsamen Blättern spalten lässt. Bei höherer Temperatur reducirt es sich theilweise und am Boden des Schmelzgefässes findet man metallisches Blei angesammelt. Diess geschieht besonders leicht beim Schmelzen in Tiegeln von Silber und Platin. Ein von Eisen, Kupfer, Kieselsäure und etwas Silber verunreinigtes Bleioxyd wird beim Abtreiben des Silbers (Pag. 257) im Grossen gewonnen, und kommt im Handel unter dem Namen Bleiglätte (*Lithargyrum*) vor. Es bildet entweder geschmolzene, gelbe, oder schuppige, röthliche Massen. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an, und bekommt in dem Grade, als es älter wird, um so mehr die Eigenschaft, von Säuren unter Aufbrausen aufgelöst zu werden.

Nach Guyton Morveau's Versuchen ist Bleioxyd in reinem Wasser auflöslich, aber in solchem Wasser unauflöslich, das auch nur eine geringe Spur von Salz enthält. Giesst man destillirtes Wasser in ein Gefäss von Blei und lässt es einige Zeit stehen, so wird das Blei angegriffen, und das Wasser reagirt schwach alkalisch auf geröthetes Lackmus-

papier. Mit Schwefelwasserstoffgas wird es braun, und es trübt sich von Schwefelsäure. Quellwasser hingegen, welches Salze enthält, löst kein Blei auf.

Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd durch kaustisches Kali niederschlägt, und den Niederschlag, der ein basisches Salz ist, mit einem kleinen Ueberschuss des Alkali's digeriren lässt, so entzieht ihm dieses alle Säure, indem es etwas Oxyd auflöst, und was zurückbleibt, ist weisses *Bleioxydhydrat*. Die Angaben über den Wassergehalt dieses Hydrats sind abweichend. Man fand darin theils 8 Proc. Wasser, theils nur 3,95 Proc., ohne dass eine dieser Angaben grössere Zuverlässigkeit hätte. In ersterem Falle wäre 1 Atom Wasser mit 1 At. Bleioxyd, in letzterem mit 2 At. verbunden.

Das Bleioxyd verbindet sich mit Alkalien und Erden. Seine Verbindungen mit Kali und Natron sind krystallisirbar. 11 Th. Kali und 13 Th. Natron lösen 1 Th. Bleioxyd auf. Die Auflösung ist gelblich und giebt durch Abdampfung Krystallschuppen. Eine Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd ist farblos. Kalkmilch, mit Bleioxyd gekocht, löst eine kleine Menge des Oxyds auf. Man hat sich dieser Auflösung bedient, um die Haare zu schwärzen. Wird die Flüssigkeit in Destillationsgefässen abgedampft, so schiesst die Verbindung in kleinen Nadeln an, die $\frac{1}{10}$ Bleioxyd enthalten. Baryterde mit Bleioxyd krystallisirt nicht. Das Bleioxyd schmilzt mit Erden und Metalloxyden zusammen und bildet Gläser; diese Gläser schmelzen bei einer weit niedrigeren Temperatur als gewöhnliches Krystallglas. Ich werde weiter unten beim kieselsauren Bleioxyd mehr darüber sagen. — Die Leichtigkeit, womit das Bleioxyd schmilzt und Erden auflöst, macht, dass es die Tiegel durchbohrt. Aeltere Chemiker arbeiteten viel, um eine Tiegelmasse ausfindig zu machen, die davon nicht angegriffen werden sollte. Das Resultat davon war, dass keine ihm völlig widersteht; aber dass Tiegel, die aus einem Gemenge von eisenfreiem und von gut gebranntem, gröblich gepulvertem Thon gemacht und gut durchgebrannt worden sind, seiner auflösenden Kraft am besten widerstehen.

Im Bleioxyd sind 100 Th. Metall mit 7,725 Sauerstoff verbunden. Es besteht aus 1 Atom Blei und 1 At. Sauer-

stoff, Pb, sein Atom wiegt 1394,498, und es enthält 92,83 Proc. Blei und 7,17 Proc. Sauerstoff.

3. *Rothes Bleisuperoxyd* oder *Mennige* (*Minium*). Es wird fabrikmässig gewonnen, indem man feingemahlene und geschlämmte Bleiglätte bis zum vollen Rothglühen in eigenen Oefen erhitzt, alsdann die Züge abschliesst, das Feuer wegnimmt, und das Oxyd mit dem Ofen erkalten lässt. Je langsamer dieses geht, desto besser. Beim Abkühlen tritt dann eine Temperatur ein, wobei sich das Bleioxyd auf Kosten der Luft höher oxydirt; der Ofen muss jedoch dabei so langsam abgekühlt werden, dass diese Temperatur Zeit hat, fortzufahren, bis die ganze Quantität von eingelegtem Bleioxyd in Mennige verwandelt ist. — Die Mennige hat eine schöne rothe, etwas in's Gelbe spielende Farbe. Bei der Glühhitze wird sie zersetzt, giebt Sauerstoffgas und lässt gelbes Oxyd zurück. Sie verbindet sich mit keinem anderen oxydirten Körper, ohne zugleich zu Oxyd reducirt zu werden. Die im Handel vorkommende Mennige ist aus Glätte bereitet und enthält also alle Beimengungen, die sich darin befanden, und dabei ein nicht zu Mennige verwandeltes, gelbes Oxyd, welches durch kalte Digestion mit schwachem Essig ausgezogen werden kann. Die Mennige kommt bisweilen im Mineralreich vor, aber nur als grosse Seltenheit.

Die Mennige wurde lange als eine aus 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzte, eigenthümliche Oxydationsstufe des Bleies betrachtet, bis Houtou-Labillardière auf eine schön rothe, krystallisirte Verbindung aufmerksam machte, die sich zufälligerweise in einem Mennig-Brennofen gebildet hatte, und die durch Salpetersäure in $\frac{3}{4}$ Bleioxyd und $\frac{1}{4}$ braunes Bleisuperoxyd zersetzt wurde, welches relative Verhältniss mit jener Zusammensetzung nicht übereinstimmt. Neuerlich hat Dumas durch, wie es scheint, sehr genaue und verschiedentlich abgeänderte Versuche gezeigt, dass 2,4 Proc. das Höchste sind, was die Mennige an Gewicht verliert, wenn sie unter Sauerstoffgas-Entwickelung durch höhere Temperatur in Bleioxyd verwandelt wird, d. h. dass in 100 Th. Mennige höchstens 9,338 Proc. Sauerstoff mit 90,662 Proc. Metall verbunden sind, was aber weniger Sauerstoff ist, als 2 Atomen Blei und 3 At. Sauerstoff entspricht. Dagegen stimmt dieses Resultat vollkommen mit

einem anderen Verhältniss überein, nämlich mit 3 At. Blei und 4 At. Sauerstoff. Dumas betrachtet sie als eine Verbindung von 2 At. Bleioxyd mit 1 At. Bleisuperoxyd, $\dot{Pb}^2\ddot{Pb}$. Jenes Verhältniss ist indessen ein ganz gewöhnliches; wir finden es z. B. beim Eisen, aber wir nehmen an, dass es hier eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd mit 1 At. Eisenoxydul sei; wir können hier beweisen, dass diese Ansicht die richtigere ist, denn das Eisenoxydul kann, ohne Veränderung der Krystallform, von Talkerde, Zinkoxyd oder Manganoxydul, und das Eisenoxyd von Thonerde oder Chromoxyd vertreten werden. Aus dem, was sich von der Eisenverbindung von 3 At. Metall mit 4 At. Sauerstoff beweisen lässt, kann, wie ich glaube, mit Recht gefolgert werden, dass dasselbe auch beim Blei statthabe. Aber was wir beim Eisen Eisenoxyd nennen, ist eine Verbindung von 2 At. Eisen mit 3 At. Sauerstoff, und ohne Zweifel setzt die Zusammensetzung der Mennige eine entsprechende, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellte Oxydationsstufe beim Blei voraus, deren Zusammensetzung mit $\ddot{Pb}$ ausgedrückt werden würde, während die Mennige $\dot{Pb}\ddot{Pb}$ wäre. Nach dieser Ansicht ist das von Houtou-Labillardière untersuchte krystallisirte Oxyd $\dot{Pb}^2\ddot{Pb}$. Dass übrigens die Mennige nicht die nächste Oxydationsstufe, nämlich das braune Superoxyd, fertig gebildet enthalte, geht aus ihrem Verhalten zu concentrirter Essigsäure hervor. Mit dieser Säure wird sie zuerst zu einer weissen Masse, die sich nachher in einem neu zugesetzten Antheil Säure vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Allmählig aber zersetzt sich diese Auflösung, in der Art, dass sich daraus schwarzbraunes Bleisuperoxyd abscheidet.

4. *Braunes Bleisuperoxyd.* Es bildet sich, wie das Silbersuperoxyd, wenn man die Poldräthe einer elektrischen Säule in ein aufgelöstes Bleioxydsalz leitet. Es setzt sich dabei auf dem positiven Leiter in Gestalt schwarzbrauner, glänzender, warzenförmiger Massen ab. Am leichtesten aber bildet es sich aus Mennige, beim Uebergiessen, sowohl mit Chlorwasser, als mit den gewöhnlicheren Säuren, die Chlorwasserstoffsäure ausgenommen. Zu seiner Darstellung bedient man sich gewöhnlich der Salpetersäure, die von Chlor

und salpetriger Säure frei sein muss. Die Säure zerlegt die Mennige auf die Art, dass sie einen Theil davon zu Oxyd reducirt, während der Sauerstoff, welcher sich dabei abscheiden sollte, sich mit dem anderen Theil zu braunem Superoxyd verbindet. Hat man eine hinreichende Menge Säure genommen, so wird die Mennige auf diese Art gänzlich in Oxyd und braunes Superoxyd verwandelt. Man giesst das aufgelöste salpetersaure Bleioxyd ab, wäscht das unaufgelöste dunkelbraune Pulver mit kochendem Wasser aus und trocknet es. Schmilzt man, nach der Angabe von Becquerel, Bleioxyd oder Mennige längere Zeit mit Kalihydrat zusammen, und löst die langsam erkaltete Masse nachher in Wasser auf, so findet man unter dem Unlöslichen schwarze, sechsseitige Tafeln von Bleisuperoxyd. — Dieses Superoxyd hat eine dunkele, beinahe schwarzbraune Farbe, die nach längerer Zeit heller wird. Durch Glühen wird es in gelbes Oxyd verwandelt und giebt Sauerstoffgas. Mit Ammoniak übergossen, wird es reducirt, und bildet Wasser und salpetersaures Bleioxyd. Mit salpetriger Säure bildet es salpetersaures Bleioxyd. Mit $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ Schwefel gerieben, entzündet es sich. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich damit in Chlorgas und in Chlorblei. Mit blossen, zumal etwas feuchten Händen angefasst, giebt es einen höchst unangenehmen Geruch von Chlor, oder von Wasserstoffsuperoxyd, welcher lange anhält, und daher entsteht, dass die freie Säure und das Kochsalz in der Ausdünstungsmaterie zusammen darauf wirken und es zersetzen. Chevreul fand, dass, wenn bleioxydhaltiges Glas mit Alkali in einem Platintiegel erhitzt wurde, sich das Bleioxyd in metallisches Blei zerlegte, welches sich mit dem Platin verband, und in Bleisuperoxyd, welches in krystallinischen Körnern zurückblieb, als die Masse in Wasser aufgelöst wurde. Das Bleisuperoxyd wird bei chemischen Untersuchungen gebraucht, um schwefligsaures Gas von anderen Gasarten abzuscheiden. Es absorbirt dieses Gas mit grosser Leichtigkeit und bildet schwefelsaures Bleioxyd. Bringt man es in reines schwefligsaures Gas, so wird es, nach Vogel's Versuchen, glühend. — Das braune Superoxyd besteht aus 86,62 Proc. Blei, und 13,38 Sauerstoff, oder 100 Theile Blei nehmen 15,45 Theile Sauerstoff auf, d. i. doppelt so viel wie im Oxyd. Es besteht also aus

1 Atom Blei und 2 Atomen Sauerstoff, $\dot{P}b$, sein Atom wiegt 1494,498.

Schwefelblei. Das Blei verbindet sich in mehreren Proportionen mit dem Schwefel. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das *Bleisulfuret.* Als Mineral bildet dasselbe das häufigste Bleierz, den sogenannten Bleiglanz, der häufig in Würfeln und dessen Abänderungen krystallisirt vorkommt, und dessen spec. Gewicht 7,585 ist.

Dieselbe Verbindung erhält man künstlich, wenn Blei und Schwefel zusammengeschmolzen werden. Die Vereinigung geht unter schwachem Erglühen vor sich, und man bekommt eine graue, poröse Masse, die eine Spur von Wasserstoff enthält, und die beim Weissglühen in verschlossenen Gefässen krystallinisches Gefüge und starken Metallglanz annimmt. Sie schmilzt erst bei einer sehr hohen Temperatur und fängt zugleich an, sich zu sublimiren. Bei Schmelzprozessen im Grossen findet man nicht selten in den sogenannten Ofenbrüchen die schönsten, würfelförmigen Krystallisationen von Schwefelblei, die sich durch eine solche Sublimation gebildet haben. — Wird Bleioxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei.

Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelblei, wenn Schwefelwasserstoff mit irgend einem Bleisalze in Berührung kommt. Der erste verdünnte Niederschlag ist bräunlich, wird aber nachher völlig schwarz *).

Das Bleisulfuret ist eine sehr starke Schwefelbase. In den Alkalien ist es vollkommen unlöslich; von Salpetersäure wird es leicht zersetzt und in salpetersaures und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, indem zugleich eine gewisse Menge Schwefel frei wird. Von kochender concentrirter Chlorwas-

*) Da man sonst betrügerischer Weise saure Weine durch Zusatz von Blei süss zu machen pflegte, so hatte man zur Entdeckung von jenem ein Reactionsmittel, welches den Namen *Liquor probatorius* erhielt. Es war eine Auflösung von Schwefelcalcium, mit überschüssiger Säure niedergeschlagen, filtrirt und in einer gut zugepfropften Flasche eingeschlossen. Sie war jetzt zu betrachten als ein saures, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser. Zum Wein gemischt, nahm dieser eine schwarze Farbe an, wenn er Blei enthielt, die Reaction auf Eisen aber wurde durch die freie Säure verhindert.

serstoffsäure wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Schmilzt man es mit kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man, nach Berthier, die Hälfte des Bleigehalts daraus; setzt man aber hierbei zugleich noch 10 bis 15 Procent Eisen hinzu, so wird alles Blei abgeschieden.

Im Bleisulfuret sind 100 Blei mit 15,54 Schwefel verbunden, oder es enthält 86,55 Proc. Blei und 13,45 Proc. Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Schwefel, $\dot{P}b$, und sein Atom wiegt 1495,663.

Nach den Untersuchungen von Bredberg hat das Blei noch zwei niedrigere Schwefelungsstufen. Das erste *Bleiuntersulfuret* entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von 25 Th. feingepulvertem Bleiglanz und 21,6 Th. gekörntem Blei ohne weiteren Zusatz in einem Kohlentiegel zusammenschmilzt. Man erhält einen dunkelbleigrauen Regulus, von körnigem Bruch, und mit dem Messer schneidbar. Nach Bredberg's Analyse enthält er 3,818 Proc. Schwefel, oder 100 Th. Blei sind darin mit 3,96 oder mit $\frac{1}{4}$ so viel Schwefel als im Bleiglanz verbunden. Dieses Untersulfuret besteht also aus 4 At. Blei und 1 At. Schwefel, Pb^4S.

Das zweite Bleiuntersulfuret entsteht, indem man das Gemenge derselben Substanzen und in denselben Proportionen in einem Thontiegel mit Borax schmilzt. Dieses Sulfuret ist eine geschmolzene, im Bruch blättrig krystallinische, etwas geschmeidige Masse. Es enthält 7,207 Proc. Schwefel, oder 100 Th. Blei sind darin mit halb so viel Schwefel als im Bleiglanz verbunden. Es besteht aus 2 Atomen Blei und 1 At. Schwefel, Pb^2S. — Die Bildung dieser beiden Schwefelungsstufen erklärt Bredberg im ersten Falle durch Verflüchtigung von so viel Blei, bis die Verbindung von dieser Zusammensetzung zurückbleibt, und im anderen Falle durch Oxydation und Auflösung des überschüssigen Bleies im Borax, bis eine Verbindung gebildet ist, welche der Einwirkung des Boraxes widersteht. Diese Schwefelungsstufen des Bleies und die entsprechenden Untersulfurete einiger anderer Metalle, namentlich des Kupfers und Eisens, sind, nach Bredberg, in den Metallsulfureten enthalten, die als Hüttenprodukte beim Kupfer-, Blei- und Silber-Schmelzprozess erhalten werden.

Die höheren Schwefelungsstufen des Bleies (die Ueber-

sulfurete) sind wenig bekannt. Setzt man rothes oder braunes Bleisuperoxyd der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas aus, so entstehen solche höhere Schwefelungsstufen, die aber nicht näher untersucht sind. Wird ein aufgelöstes Bleisalz mit einer Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium vermischt, so entsteht im ersten Augenblick ein schön blutrother Niederschlag, welcher sich aber bald in der Flüssigkeit von selbst zersetzt und schwarz wird. Dieser rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Blei mit mehr Schwefel, welcher Ueberschuss sich bald abscheidet, unter Bildung von Bleisulfuret, dessen schwarze Farbe dann hervorkommt.

Phosphorblei. Im Schmelzen verbindet sich der Phosphor nur schwer mit dem Blei, und wird bei der Glühhitze grösstentheils verflüchtigt. Mischt man eine Auflösung von Phosphor in Alkohol oder Aether zu einer Bleiauflösung, so wird Phosphorblei als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Dieses geschieht ebenfalls, wenn Phosphorwasserstoffgas in ein Bleisalz geleitet wird; aber die Verbindung ist so lose, dass der grösste Theil des Phosphors abdestillirt, ehe die Masse schmilzt. Die geschmolzene Verbindung ist etwas weisser als Blei, kann mit dem Messer geschnitten werden, geht aber unter dem Hammer entzwei und behält sehr wenig Phosphor.

Mit *Kohlenstoff* verbindet sich das Blei im Augenblick der Reduction sehr leicht. Mischt man feingeriebenes Bleioxyd mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, so erhält man ein schwarzes, umgeschmolzenes Pulver, welches Kohlenblei ist. Erhitzt man es in einem offenen Tiegel, so entzündet es sich und glimmt, wobei die Kohle verbrennt und das Blei in einer Menge kleiner Metallkugeln sich abscheidet. Wenn Cyanblei in verschlossenen Gefässen erhitzt wird, so erhält man auch Kohlenblei, indem Stickgas entbunden wird. Die Rückstände nach der trocknen Destillation von pflanzensauren Bleisalzen sind auch Kohlenblei, welches zuweilen pyrophorisch ist. — Man kennt keine Verbindung von Blei mit *Wasserstoff*.

Bleilegirungen. Das Blei verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens *Kalium* schmilzt es zu einer festen, spröden, im Bruche feinkörnigen Masse, die sowohl von Luft als von Wasser leicht zersetzt wird.

Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens *Natrium* schmilzt es, unter Entwickelung von Licht, zur geschmeidigen, bläulichen Metallkugel, die in der Luft und in Wasser nur langsam zersetzt wird. Mit $\frac{1}{3}$ Volumen Natrium giebt es eine ungeschmeidige Masse, die sich leicht zersetzt. Diese Legirungen können auch durch Schmelzen des Bleies mit sauren, weinsauren Alkalien hervorgebracht werden, obschon sie dann nur wenig Kalium enthalten.

Blei und *Selen* verbinden sich unter Feuererscheinung, wobei das Blei zur hellgrauen, porösen Masse anschwillt, die nicht im Glühen schmilzt, weich ist, Politur annimmt, und dann eine silberweisse Farbe bekommt. In offenem Feuer dampft zuerst ein wenig Selen und dann, bei strengerem Feuer, Selenblei in Form eines dicken Rauchs ab, wobei das Rückständige sich in strenger Hitze schmelzen lässt. Wird Selenblei auf Kohle vor dem Löthrohr geröstet, so wird es allmählig in basisches selenigsaures Bleioxyd verwandelt, welches endlich auf einmal in die Kohle hineingezogen wird und einen silberglänzenden Ueberzug von wiederhergestelltem Selenblei zurücklässt. Reines Blei nimmt bei einer höheren Temperatur eine kleine Menge Selenblei auf, wird weisser und verliert an Leichtflüssigkeit und Geschmeidigkeit. Selenblei kommt als ein dem Bleiglanz sehr ähnliches Mineral auf dem Harz vor, auch ist es in geringer Menge in dem muschligen, würfligen Bleiglanz aus den Kupfergruben bei Åtwidaberg und Fahlun enthalten.

Tellurblei kommt als Mineral zu Nagyag in Siebenbürgen, und in der Grube Savodinsky im Altai vor. Es ist dem Bleiglanz ähnlich, aber mehr silberglänzend. Es enthält 1 Atom von jedem Metall, Pb Te.

Blei und *Arsenik* schmelzen zu einer spröden Metallmasse von blättrigem Gefüge zusammen, welche ungefähr $\frac{1}{6}$ Arsenik enthält. Bei der Bereitung von Bleischrot setzt man ein wenig Arsenik zu, wodurch das Blei eine vollkommenere Rundung erhält. In Southwark in England fing man zuerst an, Schrot dadurch zu bereiten, dass man von der Höhe eines Thurms Blei in Tropfen fallen liess. Man goss sie früher durch ein Sieb in Wasser. Das schönste und rundeste Schrot wird in einem Schacht in der Fahluner Grube gemacht, in welchem man das geschmolzene Metall herab-

fallen lässt. Um das hierzu nöthige Arsenikblei zu bereiten, braucht man nur das Blei mit arseniger Säure zusammenzuschmelzen. Es entsteht arseniksaures Bleioxyd und Arsenikblei.

Mit *Wolfram* lässt sich das Blei verbinden. 4 Th. Blei und 1 Th. Wolfram ist ein Gemisch von schmuzig-dunkelbrauner Farbe und wenig Glanz. Es ist porös und etwas geschmeidig, aber theilt sich bald in Schuppen. Mit sehr wenig *Molybdän* wird das Blei weisser; mit mehr, schwarz und spröde.

Mit gleichen Theilen *Antimon* giebt das Blei eine poröse, spröde Masse; mit $\frac{1}{3}$ Antimon giebt es eine geschmeidige, aber poröse, harte Verbindung; mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{16}$ Antimon giebt es die gewöhnliche Masse zum Schriftgiessen. Man setzt bisweilen etwas Zink oder Wismuth zu.

Die Verbindungen des Bleies mit den edlen Metallen habe ich bei diesen erwähnt. 1 Th. *Iridium*, mit 8 Th. Blei zusammengeschmolzen, giebt eine geschmeidige Legirung, die härter als Blei ist. Beim Cupelliren bleibt das Iridium als ein grobes, dunkles Pulver zurück.

Mit *Quecksilber* verbindet sich das Blei sehr leicht zu einem krystallisirbaren Amalgam, dessen spec. Gewicht höher ist, als das der einzelnen Metalle. Ein Amalgam von 3 Th. Quecksilber, 1 Th. Blei und 1 Th. Wismuth ist so flüssig, dass es, wie reines Quecksilber, durch sämisches Leder gepresst werden kann.

Blei verbindet sich nur schwer mit *Kupfer*. Die Verbindung geschieht erst bei voller Weissglühhitze, und muss schnell ausgegossen und abgekühlt werden, um sich zu erhalten. Wird sie darauf zur Schmelzhitze des Bleies erhitzt, so fliesst das Blei aus, und das Kupfer bleibt fast rein als eine poröse Masse zurück. Enthält das Gemisch Silber, so folgt dieses dem Blei. Eine geringe Quantität Blei im Kupfer macht dieses zur Legirung des Goldes untauglich, weil dieses dadurch seine Geschmeidigkeit verliert. Das bei uns zu Fahlun und Åtwidaberg gewonnene Kupfer enthält oft ein wenig Blei, welches aus Bleiglanz, der im Kupfererz eingesprengt ist, herrührt.

Blei und *Wismuth* geben ein dunkelgraues Metallkorn, welches geschmeidig ist, so lange die Menge des Wismuths

nicht diejenige des Bleies übersteigt. Die Zähigkeit des Bleies wird vom Wismuth vermehrt, und Muschenbroek fand, dass ein Gemisch von 3 Th. Blei mit 2 Th. Wismuth 10mal zäher als reines Blei sei. Nach Rudberg erstarrt eine Legirung von Blei und Wismuth bei + 129°. Wie die oben erwähnte Legirung von Zinn und Wismuth hat sie veränderliche Ausscheidungspunkte, je nach ungleichen Proportionen beider Metalle. Er hat nicht bestimmt, welche Verbindung es ist, die bei + 129° erstarrt, ohne vorher einen Ausscheidungspunkt zu haben; er fand aber, dass bei der Vereinigung von 1 Atomgewicht Blei mit 3 Atomgewichten Wismuth das Gemisch sich im Erstarrungsmoment so stark ausdehnt, dass eine eingesenkte Thermometerkugel leicht davon zertrümmert wird.

Blei und Wismuth quantitativ von einander zu scheiden, ist ein schweres Problem. Mehrere Angaben entsprechen nicht dem Endzweck. Am zuverlässigsten fand A. Stromeyer, die Metalle mit Salpetersäure zu oxydiren und das Bleioxyd alsdann in kaustischem Kali aufzulösen, welches das Wismuthoxyd ungelöst lässt, worauf man dieses auswaschen und wiegen kann. Das Bleioxyd wird mit Salpetersäure niedergeschlagen, von der man so viel zusetzt, dass sich der Niederschlag wieder auflöst, worauf das Oxyd durch kohlensaures oder oxalsaures Alkali niedergeschlagen wird.

Blei und *Zinn* schmelzen nach allen Verhältnissen zusammen. Beim Zusammenschmelzen von 2 Volumentheilen Zinn mit 1 Volumentheil Blei erhält man, nach Kupffer, ein Gemisch, dessen specifisches Gewicht das Mittel von dem der beiden Metalle ist. Aber bei Zumischung einer grösseren Menge von Blei nimmt die Verbindung an Volumen zu und an Dichtigkeit ab. Rudberg fand, dass eine Legirung von Zinn und Blei bei + 187° erstarrt. Dieser Erstarrungspunkt gehört einer Verbindung von 1 Atom Blei mit 3 At. Zinn, $PbSn^3$, der also der Ausscheidungspunkt fehlt. Schmilzt man 1 At. Blei mit 2 At. Zinn zusammen, so trifft bei + 200° ein Ausscheidungspunkt ein; schmilzt man sie zu gleichen Atomgewichten zusammen, so fällt der Ausscheidungspunkt bei + 240°; von 1 At. Zinn mit 2 At. Blei fällt er bei + 270°, und mit 3 At. Blei bei + 280°. Eine Legirung von Zinn und Blei ist das Metall zu den Orgelpfeifen; auch ist alles

von den Zinngiessern verarbeitete Zinn mit etwas Blei versetzt. Das Zinn, welches zu Gefässen verarbeitet wird, kann in Schweden von dreierlei Art sein: *a*) 4stempeliges, welches 3 Proc. Blei, *b*) 3stempeliges, welches 17 Proc., und *c*) 2stempeliges, welches die Hälfte Blei enthält, das man jedoch nur zu kleinen Arbeiten, wie zu Spielsachen und ähnlichen Dingen, gebrauchen darf. Man hat versucht, den Bleigehalt durch das specifische Gewicht auszumitteln, aber da das Gemisch im Zusammenschmelzen sich ausdehnt und ein geringeres specifisches Gewicht bekommt, als es nach der Berechnung erhalten sollte, so kann man sich nicht wohl dieses Mittels bedienen. Gleiche Theile Blei und Zinn geben das Schnellloth der Klempner. Diese Verbindung ist merkwürdig wegen der Leichtigkeit, womit sie sich bei der Glühhitze entzündet und ohne Wirkung äusserer Wärme zu brennen fortfährt, wobei das neugebildete Oxyd in blumenkohlähnlichen Verästelungen auswächst. Bisweilen erhitzt es sich dabei so, dass ein grosser Theil wegraucht. Dieses gemengte Oxyd macht die Basis des Emails und der Glasur auf den weissen Kacheln der Stubenöfen aus. 19 Th. Blei mit 29 Th. Zinn geben ein leichtflüssiges Gemisch, wovon die sogenannten Fahluner Brillanten verfertigt werden. Man setzt einige gläserne Röhre zusammen, welche man, eine jede an dem einen Ende zugeschmolzen, in Form von Brillanten geschliffen und wohl polirt hat, und bildet aus diesen die Figur von den zusammengefügten Brillanten, die man nachmachen will. Darauf wird das Gemisch geschmolzen, und wenn es so abgekühlt ist, dass sich etwas davon an einem eingetauchten Glase anhängt, so wird die Oberfläche mit einem Kartenblatte wohl abgeschäumt, und die geschliffenen Röhren in's klare Metall eingetaucht, wobei eine dünne Lage davon erstarrt. Sie fällt nach der Abkühlung leicht ab, und sieht dann aus wie eine Zusammenfassung von erhaben geschliffenen Steinen. Fasst man ein grösseres Brennglas in eine Korkscheibe ein, und taucht es auf gleiche Art in's abgestrichene, blanke Metall ein, so erhält man einen Brennspiegel von halb so grosser Focaldistanz, als diejenige des Brennglases. Ich habe oft durch Eintauchen grösserer Retorten Segmente von 20° erhalten, die kleine sehr vortreffliche Brennspiegel bildeten. Sie müssen einige Mal eingetaucht

werden, um die gehörige Dicke zu bekommen, und auf der Hinterseite mit Gyps übergossen werden. Die polirte Seite hält sich gut in der Luft, wenn sie gegen Staub verwahrt wird, aber sie lässt sich nicht berühren und nicht reinigen, ohne geritzt zu werden und ihre Politur zu verlieren. Ein Gemisch von 1 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 2 Th. Wismuth oder von 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, ist so leichtflüssig, dass es in kochendem Wasser schmilzt. Nach Erman d. J. verändert die nach dem erstgenannten Verhältnisse gemachte Legirung auf eine sehr sonderbare Weise durch Wärme ihr Volumen. Setzt man ihr Volumen bei $0^0 = 100$, so nimmt es regelmässig bis zu $+ 44^0$ zu, wo es 100,83 ist; noch weiter erhitzt, zieht es sich wieder zusammen, bis es zwischen $+ 57^0$ und 58^0 wieder dasselbe Volumen wie bei 0^0 hat; es fährt dann fort, sich bis zu $+ 68{,}8^0$ zu verdichten, wo sein Volumen $= 99{,}389$ ist. Von da an dehnt es sich wieder aus, so, dass es bei $+ 87^0{,}5$ zum dritten Mal dasselbe Volumen wie bei 0^0 bekommt. Bei $+ 93^0{,}75$ schmilzt es und sein Volumen ist alsdann 100,86. — Das Metallgemisch nach den letztgenannten Proportionen wird, nach seinem Erfinder Newton, das Newton'sche leichtflüssige Metall genannt. Kühlt man es schnell in kaltem Wasser ab, nimmt es sogleich heraus und legt es in die Hand, so wird es nach einigen Augenblicken wiederum so heiss, dass es brennt. Die Ursache davon ist das Erstarren und die Krystallisation der inneren Theile, wobei ihre gebundene Wärme sich entbindet und sich der vorher erstarrten und abgekühlten Oberfläche mittheilt. Setzt man $\frac{1}{16}$ des Gewichts der Masse Quecksilber zu, so wird sie noch leichtflüssiger. Man macht davon Theelöffel, die sich erweichen und schmelzen, wenn sie in heisses Theewasser eingetaucht werden. Man belegt gläserne Röhren inwendig mit diesem Gemisch, wenn es geschmolzen in die Röhre hineingesogen, und sogleich wieder herausgelassen wird, wobei ein dünnes, spiegelglänzendes Häutchen an der inwendigen Seite der Röhre sitzen bleibt. Ich habe schon beim Zinn erwähnt, wie man mit einer ähnlichen Mischung gläserne Kugeln belegt. Ein Metallgemisch, welches bei $+ 60^0$ erstarrt, aber, nach Göbel, bei $+ 75^0$ völlig flüssig ist, erhält man, wenn man in einem Tiegel 17,7 Th. Zinn, 31 Th. Blei und 49,7 Th. Wismuth

zusammenschmilzt, und in dieses Gemisch, ehe es noch erstarrt ist, 10,13 Th. zuvor erwärmtes Quecksilber einrührt. Göbel glaubt, es eigne sich dieses Gemisch mit Vortheil zur Injection gewisser anatomischer Präparate. Döbereiner giebt an, dass, wenn 118 Th. geraspeltes Zinn, 201 Th. geraspeltes Blei, 284 Th. fein pulverisirtes Wismuth mit 1616 Th. Quecksilber von + 18° gemischt werden, sich die Temperatur durch die Auflösung der festen Metalle von + 18° bis zu — 10° erniedrigt.

Die Anwendung des Bleies in metallischer Form zum Dachdecken, zu Wasserbehältern, Wasserleitungen, Kochgefässen u. s. w. ist allgemein bekannt. Mehrere Bleisalze, namentlich das Bleiweiss und das chromsaure Bleioxyd, gehören zu den wichtigsten Farben. Essigsaures Bleioxyd wird von den Färbern zur Bereitung von essigsaurer Thonerde und essigsaurem Eisenoxyd, welche allgemeine Beizmittel ausmachen, angewandt. In der Arzneikunst werden die Salze des Bleies sowohl äusserlich als innerlich angewandt. Als innere Arzneimittel eingenommen, wirken die Bleisalze als adstringirende Mittel. Man wendet gewöhnlich nur das essigsaure Salz an, und giebt es bei Blutflüssen und bei hectischen Zufällen. Nach einem längeren Gebrauch bringt dasselbe im Körper einen scorbutischen Zustand hervor. In grösserer Dosis eingenommen, verursachen die Bleipräparate eine Art von Verstopfung, von Lähmung in den Gedärmen und das entsetzlichste Reissen, welches unter dem Namen Bleikolik bekannt ist. Derselben Krankheit sind auch die Arbeiter in Bleiweissfabriken ausgesetzt, wenn sie mit blossen Händen, ohne Handschuhe, arbeiten, und sie ist diesen um so gefährlicher, weil sie langsamer kommt, und desshalb grössere Schmerzen verursacht, die den Hülfsmitteln der Arzneikunst hartnäckiger widerstehen. Oft werden dabei Arme und Beine gelähmt, und dem Unglücklichen kann nicht geholfen werden.

14. Cadmium.

Dieses Metall wurde im Anfange des Jahres 1818 entdeckt. Man hatte von der chemischen Fabrik zu Schönebeck im Jahre 1817 mehrere deutsche Apotheken mit einem unreinen Zinkoxyd versehen, welches bei den Reductionsprozessen des

Zinks in Schlesien gewonnen, und von mechanisch anhängenden Unreinigkeiten durch Schlämmen befreit war. Dieses Zinkoxyd wurde an mehreren Stellen von den Aerzten verworfen, und es fand sich, dass es, nach Auflösung in einer Säure, mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab, woraus man auf die Gegenwart von Arsenik schloss. Diese Beobachtungen wurden an mehreren Stellen gemacht, wodurch mehrere Personen an verschiedenen Orten zu derselben Zeit zur Untersuchung dieses Oxyds veranlasst wurden und dieses Metall entdeckten. Die erste gedruckte Nachricht davon wurde, im Aprilheft 1818 von Hufeland's Journal für Aerzte, von Roloff gegeben. Kurz darauf erklärte Hermann, Besitzer der Fabrik zu Schönebeck, dass er in diesem Zinkoxyd ein neues Metall gefunden habe, worauf Stromeyer, dem wir hauptsächlich die Erforschung der Verhältnisse dieses Metalls zu danken haben, anzeigte, dass auch er, schon zu Ende des Jahres 1817, im unreinen Zinkoxyde und in mehreren Zinkerzen diesen metallischen Körper gefunden hätte, dem er den Namen Cadmium, von *Cadmia fossilis*, Galmei, dem gewöhnlichen Erze des Zinks, gab.

Vom Cadmium kennt man noch kein eigenthümliches Mineral. Es ist in verschiedenen Zinkerzen, besonders schlesischen, enthalten, in welchen es immer nur einen sehr geringen Bestandtheil ausmacht; aber seine Anwesenheit wird dadurch vor dem Löthrohr leicht entdeckt, dass die Mineralien, welche Cadmium enthalten, bei der ersten Einwirkung der Reductionsflamme die Kohle rund herum mit einem röthlichgelben Ring von Cadmiumoxyd beschlagen. Man hat sich bisher meistens des unreinen schlesischen Zinkoxyds zur Darstellung des Cadmiums bedient, dessen Gehalt, nach Hermann's Analyse, zwischen $1\frac{1}{2}$ und 11 Procent beträgt. Um Cadmium zu erhalten, löst man den hierzu bestimmten Mineralstoff in Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung, die einen Ueberschuss von Säure enthalten muss, und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so lange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist Schwefelcadmium. Man löst dieses in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, dampft den Ueberschuss von Säure ab, worauf man das Salz in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt. Dieses muss im Ueberschuss zugesetzt werden, um

um das Kupfer oder Zink aufzulösen, die von Schwefelwasserstoffgas hätten gefällt werden können. Das erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd wird geglüht, mit geglühtem Kienruss gemengt, und damit in einer Retorte von Glas oder Porzellan bei gelindem Rothglühen erhitzt, wobei das Oxyd reducirt wird und das Metall überdestillirt. Herapath hat gezeigt, dass, bei der Fabrikation des Zinks, Cadmium durch eine besondere Vorrichtung ganz leicht erhalten werden könne. Wenn das Zink, nach der Reduction, *per descensum* destillirt wird, wie ich später anführen werde, so entzündet sich, wenn die Röhre offen ist, das zuerst ausströmende, metallische Gas und brennt mit einer braunen Flamme. Die Arbeiter in England lassen es gewöhnlich so lange brennen, bis die Flamme weiss wird, wo sie dann an die Röhre eine Verlängerung ansetzen, wodurch die Zinkdämpfe in Wasser geleitet werden. Die braune Flamme rührt von Cadmium her, welches zuerst reducirt wird und sich verflüchtigt; man kann nun den durch die Verbrennung sich bildenden braunen Anflug von Oxyd aufsammeln, oder, was noch besser ist, den zuerst übergehenden Theil von Metall besonders condensiren, worauf man ihn in Schwefelsäure auflöst und auf die eben angeführte Art reinigt. Auch in Schlesien wird jetzt das Cadmium bei der Zinkgewinnung auf ähnliche Art gewonnen und in den Handel gegeben.

Das Cadmium hat die Farbe des Zinns, ist glänzend und nimmt eine schöne Politur an. Es hat einen fasrigen Bruch, krystallisirt leicht in regelmässigen Octaëdern und nimmt an der erstarrten Oberfläche farnkrautähnliche Krystallzeichnungen an. Es ist weich, lässt sich leicht biegen, kann mit Leichtigkeit gefeilt und zerschnitten werden, und färbt wie Blei ab. Es ist härter als Zinn und hat mehr Zusammenhang, d. h. es trägt ein grösseres Gewicht als dieses, ohne zu brechen. Beim Biegen giebt es einen Laut wie Zinn. Es ist sehr geschmeidig, kann zu Drath gezogen und mit Leichtigkeit zu den dünnsten Blättern ausgehämmert werden, ohne an den Kanten zu reissen, aber durch lange fortgesetztes Hämmern erhält es doch kleine Risse. Als ein Zeichen seiner Reinheit giebt Herapath an, dass es mit einer Schneidezange abgebissen werden kann, ohne dass der mittlere Theil abbricht, welches letztere einen Zinkgehalt anzeigt. Sein eigen-

thümliches Gewicht ist bei + 16,5°, 8,604 in geschmolzenem, und 8,6944 in gehämmertem Zustande.

Es ist sehr leichtflüssig und schmilzt viel früher, als es glüht. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint, geräth es in's Kochen und destillirt in Tropfen über. Die Dämpfe des Metalls haben keinen eigenthümlichen Geruch.

In der Luft bleibt es wie Zinn unverändert und erhält erst nach längerer Zeit einen graulichen, halb metallischen Ueberzug. Wird es in der freien Luft erhitzt, so entzündet es sich leicht und brennt mit einem braungelben Rauch, während es auf umgebende Körper einen gelben Beschlag absetzt. Dieser Rauch hat keinen eigenthümlichen Geruch.

Es gehört zu den Metallen, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Säuren aufgelöst werden; jedoch nur von stärkeren Säuren und mit Beihülfe der Wärme. Von Salpetersäure wird es mit Leichtigkeit und ohne Hülfe von Wärme aufgelöst. Die Auflösungen sind farblos. Sie werden von chromsaurem Kali, nach Herapath's Angabe, nicht getrübt; und wenn sie dadurch gefällt werden, so zeigt es Gegenwart von Zink oder Blei an.

Das Atom des Cadmiums, Cd, wiegt 696,767.

Cadmiumoxyd. Man kennt vom Cadmium nicht mehr als ein Oxyd. Dieses wird durch Verbrennen von Cadmium und dadurch erhalten, dass eine Auflösung davon mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen, und der erhaltene Niederschlag gewaschen und geglüht wird. Das Oxyd hat eine dunkele, röthlichgelbe Farbe, aber man erhält es auch, nach den verschiedenen Aggregationszuständen, von einer hellbraunen, dunkelbraunen oder sogar schwarzen Farbe. Sein spec. Gewicht ist, nach Herapath, 8,183. Es schmilzt nicht und verflüchtigt sich selbst in sehr hoher Hitze nicht; aber wenn es mit Kohlenpulver gemengt wird, so scheint es auch von einer mässigen Hitze verflüchtigt zu werden, weil es so leicht reducirt wird, und weil das flüchtige Metall sich entzündet und in offenem Feuer wieder Oxyd bildet. Herapath hat das Cadmiumoxyd in purpurfarbigen, undurchsichtigen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten, indem er Cadmium in einem langhalsigen Glaskolben einem fortdauernden gelinden Kochen aussetzte. Das Oxyd wird in

Wasser nicht aufgelöst, aber es verbindet sich mit Wasser zum Hydrat, wenn seine Auflösung in einer Säure mit kaustischem Alkali behandelt wird. Das Hydrat ist weiss, verliert sein Wasser, wenn es erhitzt wird, und nimmt Kohlensäure auf, wenn man es in offenen Gefässen verwahrt. Von feuerbeständigen kaustischen Alkalien wird es nicht aufgelöst, aber wohl vom kaustischen Ammoniak. Das wasserfreie Oxyd, mit kaustischem Ammoniak übergossen, färbt sich erst weiss und löst sich dann auf. Dampft man das Ammoniak ab, so setzt sich das Oxyd als ein schleimiges Hydrat ab. Von kohlensaurem Ammoniak wird es nicht aufgelöst, wodurch es von anhängendem Zinkoxyd, welches sich darin auflöst, am leichtesten gereinigt wird.

Das Cadmiumoxyd enthält 87,45 Proc. Metall und 12,55 Proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Cadmium nehmen 14,351 Th. Sauerstoff auf. Es besteht aus 1 At. Metall und 1 Atom Sauerstoff, Cd, und sein Atom wiegt 796,767.

Schwefelcadmium. Mit Schwefel verbindet sich das Cadmium sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege. Von Schwefelwasserstoffgas wird es mit einer schönen gelben oder feuerrothen Farbe niedergeschlagen. Der Niederschlag gleicht etwas dem Auripigment, von welchem es sich jedoch dadurch, dass es sich nicht in Flocken sammelt, so wie durch die Leichtigkeit, womit er in der Flüssigkeit niedersinkt, unterscheidet. Auf dem trockenen Wege bekommt man diese Verbindung weniger leicht durch Zusammenschmelzen von metallischem Cadmium mit Schwefel, als wenn Cadmiumoxyd mit Schwefel gemengt und erhitzt wird. Das Schwefelcadmium ist feuerbeständig. Erst bei anfangendem Weissglühen fängt es an, zu schmelzen, und krystallisirt während der Abkühlung in glimmerähnlichen, halbdurchsichtigen Blättern, von einer schönen citrongelben Farbe. So lange es noch heiss ist, hat es ein dunkel carmoisinrothes Ansehen, welches aber in der Abkühlung in's Gelbe übergeht. Es wird, auch in der Kälte, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und entwickelt Schwefelwasserstoffgas, ohne dass sich Schwefel absetzt; aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es auch mit Hülfe der Wärme schwer aufgelöst. Zu feinem Pulver gerieben, giebt es eine ausgezeichnet schöne, orangegelbe Farbe, die als Malerfarbe, sowohl in Oel als in

Wasser, von grossem Werthe werden kann. Mit blauen Farben giebt es recht schöne Nüancen von Grün.

Das Schwefelcadmium besteht aus 77,60 Th. Metall und 22,40 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 28,866 Th. Schwefel auf. Es ist also mit dem Oxyd proportional, und besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Schwefel, Cd, und sein Atom wiegt 897,932.

Phosphorcadmium. Mit Phosphor verbindet sich das Cadmium leicht. Das Phosphorcadmium ist grau, hat einen schwachen, metallischen Glanz, ist spröde und sehr strengflüssig. In offenem Feuer erhitzt, brennt es mit lebhafter Phosphorflamme, und verwandelt sich in phosphorsaures Cadmiumoxyd. In Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas aufgelöst.

Cadmiumlegirungen. Mit anderen Metallen verbindet sich das Cadmium leicht und giebt spröde Legirungen, aus welchen es bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt wird. Wenige davon sind untersucht worden.

Mit *Platin* giebt das Cadmium eine schwerflüssige, silberweisse und spröde Verbindung. 100 Theile Platin behalten bei dem Glühen 117,3 Th. Cadmium; diese Verbindung besteht also aus 1 At. Platin und 2 At. Cadmium, $PtCd^2$.

Mit *Kupfer* giebt das Cadmium eine weisse, etwas in's Gelbe fallende, sehr spröde Verbindung. Schon einige Proc. Cadmium machen das Kupfer spröde. 100 Th. Kupfer behalten bei dem Glühen 82,2 Th. Cadmium, was sich ziemlich dem Verhältniss von 1 At. Cadmium und 2 At. Kupfer, $CdCu^2$, nähert. Erhitzt man die Legirung bis zur Schmelzhitze des Kupfers, so destillirt das Cadmium gänzlich ab.

Mit *Quecksilber* giebt es mit Leichtigkeit ein Amalgam von einer schönen, silberweissen Farbe, welches in Octaëdern krystallisirt. Die Krystalle sinken im Quecksilber unter und haben also ein grösseres spec. Gewicht als dieses. Schon bei $+ 75^0$ werden sie flüssig. Das mit Cadmium gesättigte Amalgam besteht aus 21,74 Th. Cadmium und 78,26 Th. Quecksilber, was 1 At. Cadmium und 2 At. Quecksilber, $CdHg^2$, entspricht.

Da das Cadmium noch nicht lange bekannt ist und bis jetzt nur sparsam vorkommt, so ist es fast ohne Anwendung geblieben. Durch seine Geschmeidigkeit würde es zu Man-

cherlei anwendbar sein. In der Arzneikunst hat man sich des schwefelsauren Cadmiumoxyds als Heilmittels bei Augenkrankheiten zu bedienen angefangen, ohne dass es jedoch noch entschieden ist, ob es den Zinksalzen vorzuziehen sei, welche man auch wohl öfters bisher, wenn Cadmiumauflösungen verschrieben wurden, an ihrer Stelle gegeben hat.

15. Zink. (*Zincum.*)

Das Zink ist schon in früheren Zeiten bekannt gewesen, besonders sein Erz, der Galmei, aus welchem man seit geraumer Zeit mit Kupfer Messing bereitet hat. Die Griechen nannten dieses Erz *Cadmia*, zum Andenken an Cadmus, welcher ihnen den Gebrauch desselben zuerst lehrte. Der Name Zink wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts von Paracelsus eingeführt. Dasselbe scheint erst, als es aus China eingeführt wurde, als ein eigenes Metall bekannt geworden zu sein, weil seine Darstellung aus europäischen Erzen erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts erfunden ward. Im Handel ist dieses Metall früher Spiauter genannt worden. Schon 1742 wurden in Schweden von v. Svab Versuche gemacht, aus gerösteter Blende durch Destillation mit Kohlenpulver Zink zu erhalten; aber die Ausbeute von metallischem Zink lohnte nicht die Kosten bei dieser Unternehmung. — Das Zink ist noch nicht in gediegenem Zustande gefunden worden; es kommt theils mit Schwefel verbunden, unter dem Namen Blende, theils als Oxyd mit Kieselsäure oder mit Kohlensäure verbunden, unter dem Namen Galmei, und theils als schwefelsaures Zinkoxyd vor.

Um das Zink in metallischer Form zu erhalten, muss man sich ganz anderer Reductionsapparate, als der bisher erwähnten, bedienen, weil es bei starker Glühhitze flüchtig ist. Früher legte man gerösteten Galmei, mit Kohlenpulver gemengt, in grosse conische Tiegel, die im Boden eine eiserne Röhre hatten, welche durch eine im Roste des Ofens angebrachte Oeffnung ging, und sich über einem Recipienten öffnete, welcher Wasser enthielt. Die obere Oeffnung des Tiegels wurde mit Thon verschlossen, und man gab eine zur Reduction des Zinks hinreichende Hitze, wobei die Dämpfe dieses Metalls durch die Röhre heruntergetrieben, abgekühlt

und condensirt wurden. Man vermied es, die Hitze so stark werden zu lassen, dass das Erz schmolz, weil dann auch dieses durch die Röhre heruntergeflossen sein würde. Gegenwärtig wird das Gemenge von geröstetem Galmei und Kohlenpulver durch Erhitzen in eisernen, horizontal liegenden Cylindern reducirt; wenn das Metall reducirt zu werden anfängt, werden an die Mündungen der Cylinder, ähnlich wie bei der Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies, kleine runde Vorlagen von Eisen angelegt. Das so erhaltene Metall wird umgeschmolzen und in Formen gegossen.

In diesem Zustande ist es jedoch keineswegs rein; häufig enthält es Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer und Kohle, und muss, um davon befreit zu werden, noch einmal umdestillirt werden. Dieses geschieht in einem Tiegel, in dessen Boden man eine Röhre von Tiegelmasse feuerfest eingekittet hat, welche etwa über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt und die durch den Rost hinuntergeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefässe offen steht. Das Zink wird in den Tiegel so eingelegt, dass es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinauf reicht, und der Tiegel wird oben luftdicht verkittet. Man erhitzt den Tiegel, bis er eine mässige Rothglühhitze erlangt, wobei das Metall in's Kochen geräth, und die Dämpfe desselben nach unten hin durch die Röhre getrieben werden, die durch diese Anstalt immer so heiss erhalten wird, dass kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann, wie es in einer, auf gewöhnliche Art geformten Retorte geschehen würde. Es geschieht bisweilen, dass man das Zink noch einmal umdestilliren muss, um es völlig rein zu erhalten. Wenn die Destillation in einer Retorte geschieht, muss man stets mit einem kleinen, gekrümmten Eisen das erstarrte Zink abkratzen, weil sonst der Hals leicht verstopft wird. Uebrigens ist es nicht sicher, dass nicht auch das umdestillirte Zink noch fremde Metalle enthalte, und die einzig sichere Art, ein vollkommen reines Zinkmetall zu erhalten, besteht darin, dass man zuerst Zinkoxyd von allen fremden Beimischungen reinigt, und es alsdann in einem Destillationsgefäss von Porzellan reducirt.

Das Zink hat eine blaulich weisse Farbe und starken Glanz. Es schiesst unter langsamer Abkühlung in Gruppen von 4seitigen oder flachen 6seitigen Prismen an. Es lässt

sich kaum biegen, sondern zerspringt mit einem krystallinischen Bruche. Reines Zink lässt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft zu dünnen Blechen ausschmieden, ohne an den Kanten zu bersten, wobei es bis $\frac{1}{20}$ an Dichtigkeit zunimmt. Das im Handel gewöhnlich vorkommende Zink ist nicht so geschmeidig und bricht leicht bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft; aber bei der Hitze von kochendem Wasser, und einige Grade darüber bis zu + 150°, lässt es sich schmieden, zu dünnen Scheiben walzen, zu sehr feinem Drathe ziehen u. s. w., und man hat durch diese Dehnbarkeit in der erhöhten Temperatur das Zink zu recht wichtigen ökonomischen Bedürfnissen anwenden können. Bei + 205° wird es wieder spröde, und es kann in einem bis zu diesem Grade erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestossen werden. Der Schmelzpunkt des Zinks, da er höher ist als der Kochpunkt des Quecksilbers, ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt und wird verschieden angegeben. Daniell giebt ihn zu + 412° an. Nach demselben entzündet sich das Zink bei + 505°. Es verbrennt dann mit einer stark leuchtenden Flamme und einem dicken weissen Rauch, welcher gebildetes Zinkoxyd ist. In der Weissglühhitze geräth es in's Kochen und destillirt über. — Das spec. Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862, und das des geschmiedeten soll bis auf 7,215 steigen. Das Zink hat eine eigene Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meissel, womit es gearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weicheren Blei nicht stattfindet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade, und Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. Die Ursache der grösseren Sprödigkeit des gewöhnlichen Zinks, im Vergleich mit dem destillirten, scheint darin zu liegen, dass sich die fremden Gemengtheile zwischen den Krystallen des reinen Zinks befinden und ihren Zusammenhang vermindern; denn wenn man z. B. Chlorsilber mit geschmolzenem, krystallinischen Zink und Wasser zerlegt, so wird nur das reine Zink aufgelöst, und in demselben Grade fallen kleine schwarze Krystalle ab, die Legirungen von Zink mit fremden Metallen sind.

Das Zink hat bei einer höheren Temperatur eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche diejenige der meisten

andern Metalle, die auch durch dasselbe reducirt werden, überwiegt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft zersetzt es nicht das Wasser, wenn die Luft ausgeschlossen ist; aber wenn Zinkfeilspäne mit Wasser durchfeuchtet und sich selbst überlassen werden, so nimmt die Masse nach einiger Zeit eine dunkele Farbe an, schwillt auf, entwickelt Wasserstoffgas mit sichtbarem Aufbrausen, und wird endlich in ein hellgraues Oxyd verwandelt. Das Zink zersetzt in der Glühhitze Wasserdämpfe, wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas fast in allen Säuren aufgelöst, und schlägt fast alle geschmeidigen Metalle, selbst Eisen und Nickel nicht ausgenommen, aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Um aber die beiden letzteren Metalle zu fällen, müssen ihre Auflösungen neutral und concentrirt sein und in einem verschlossenen Gefässe mit dem Zink erwärmt werden. Von den ungeschmeidigen Metallen werden Antimon, Tellur, Arsenik und Wismuth durch Zink reducirt und niedergeschlagen. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reducirt werden, fällt es als Oxyde, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd, als die stärkere Base, das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

Das Atom des Zinks wiegt 403,226 und wird mit Zn bezeichnet.

Zinkoxyde. Das Zink hat drei bekannte Oxydationsstufen. 1. *Zinksuboxyd.* Es wird an der Oberfläche des metallischen Zinks gebildet, wenn es lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt, oder wenn Zink lange in einer höheren Temperatur gehalten wird, die jedoch diejenige, wobei das Metall schmilzt, nicht übersteigen darf, oder auch, wenn Zink lange unter Wasser liegt. Dasselbe ist schwarzgrau, so lange es nass ist, aber bei dem Trocknen wird es hellgrau. Es bildet gewöhnlich eine dünne Rinde, die nicht zunimmt, nicht weiter von der Luft verändert wird, hart ist und stärker, als das Metall selbst, sowohl der mechanischen als chemischen Einwirkung anderer Körper widersteht. Ein auf der Oberfläche hinreichend suboxydirtes Stück Zink löst sich äusserst langsam in Säuren und erst in der Siedhitze auf. Es ist dieses Zinksuboxyd dasselbe, welches bei dem Gebrauch der elektrischen Säule so viele Schwierigkeiten bei dem Scheuern der ange-

wandten Platten verursacht. Man erhält es auch, nach Dulong, wenn oxalsaures Zinkoxyd in Destillationsgefässen erhitzt wird, wobei sich ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas entwickelt, und das Suboxyd in der Retorte zurückbleibt. Man hat behauptet, dass dieses Oxyd nicht existire, und dieses dadurch beweisen wollen, dass es in den meisten Fällen, bei der Einwirkung der Säuren, in Zinkoxyd, welches sich sogleich auflöst, und in metallisches Zink, welches mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgenommen wird, zerfällt. Aber dieses Verhalten, sich durch Einwirkung der Säuren in Oxyd und Metall zu scheiden, ist eine Eigenthümlichkeit der Suboxyde.

2. *Zinkoxyd.* Es entsteht theils bei der Auflösung des Zinks in mit Wasser vermischten Säuren, wobei das Wasser zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt wird, und worauf das Zinkoxyd mit Alkali gefällt werden kann, theils durch Verbrennen des Zinks in offenen Gefässen. Diese letztere Operation wird am leichtesten auf die Art verrichtet, dass man einen grösseren Tiegel etwas geneigt stellt, ihn bis zum Weissglühen erhitzt, und darauf nach und nach kleinere Stücke Zink hineinwirft, die sich entzünden und zu Zinkoxyd verbrennen. Ein Theil des Zinkoxyds geht in Dampfgestalt fort, aber eine bedeutende Menge bleibt als eine weissgelbe Wolle zurück, die man von Zeit zu Zeit vom Metall absondert, um dem Sauerstoff freieren Zugang zu verschaffen. Wenn eine gewisse Menge Oxyd sich angesammelt hat, wird es mit einer eisernen Kelle vom Metall abgenommen, bevor neues Zink eingelegt wird. Trägt man es sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde lang, oder etwas länger, mit einem bläulichen Schein. Das erhaltene Zinkoxyd enthält bisweilen Theile von unverändertem Metall, von welchen es durch Schlämmen in Wasser befreit werden muss. Will man aus dem im Handel vorkommenden schwefelsauren Zinkoxyd reines Oxyd bereiten, so löst man das Salz in seinem 6fachen Gewicht warmen Wasser auf, und digerirt es so lange mit gekörntem Zink, bis eine herausgenommene Probe von Schwefelwasserstoffgas nicht mehr mit brauner oder gelber Farbe gefällt wird. Auf diese Weise werden Kupfer und Cadmium entfernt. Nun bleibt aber noch eine nicht unbedeu-

tende Menge schwefelsauren Eisenoxyduls zurück, dessen Basis in Oxyd verwandelt werden muss. Diess geschieht durch Digestion mit einer Auflösung von chlorigsaurem Natron, die man zumischt. Das Eisen ist völlig oxydirt, wenn eine herausgenommene Probe nicht mehr durch rothes Cyaneisenkalium gebläut wird. Alsdann wird das Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron ausgefällt, welches man nach und nach unter Umrühren der Flüssigkeit so lange zusetzt, bis man sieht, dass das Alkali endlich nur Zinkoxyd niederschlägt. Die Flüssigkeit wird nun mit dem zinkoxydhaltigen Niederschlag digerirt. Ist sie eisenfrei, so wird eine Probe davon durch Ammonium-Sulfhydrat weiss gefällt. Alsdann wird die Auflösung filtrirt und siedend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, welches man in geringem Ueberschuss zusetzt, und mit welchem Ueberschuss der Niederschlag eine Weile gekocht wird, um ihn von aller Schwefelsäure zu befreien, die als basisches Salz darin enthalten sein kann. Eine Probe, dass das Oxyd nun rein sei, ist die, dass es ohne Rückstand von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wird. Es wird gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Manches schwefelsaure Zinkoxyd enthält schwefelsaure Talkerde. Diese Erde lässt sich dabei nicht abscheiden, sondern bleibt dem Zinkoxyd beigemengt, welches sich dann nicht ohne Rückstand in kohlensaurem Ammoniak auflöst. Desshalb hat man sich vorher zu überzeugen, ob nicht das anzuwendende Zinksalz schwefelsaure Talkerde enthalte.

Das reine Zinkoxyd ist weiss; beim Erhitzen wird es citrongelb, beim Erkalten aber wieder weiss. Ist das Zinkoxyd eisenhaltig, so bleibt es mehr oder weniger gelblich. Indessen ist die gelbliche Farbe nicht immer ein Beweis der Unreinheit des Zinkoxyds. Sie ist auch dem reinen Oxyd eigenthümlich, sobald es sich, zufolge der Bereitungsweise, einigermaassen in zusammengesintertem Zustande befindet, in welchem Falle es stets gelb, aber gewöhnlich rein blassgelb ist. Das krystallisirte Zinkoxyd ist stets gelb. Es bildet sich bisweilen bei Arbeiten im Grossen, wo viel Zink in den Rauchfang abdampft. Es bildet dann öfters gelbe, durchscheinende oder undurchsichtige, kurze sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Nach Haldat bildet sich beim Glühen von Zink in Wasserdämpfen Zinkoxyd,

theils in Gestalt von unregelmässigen, zusammengesinterten gelben Massen, theils in durchscheinenden, honiggelben, rhomboëdrischen Krystallen. Becquerel bekam das Zinkoxyd in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, als er Zinkoxyd auf ähnliche Weise, wie beim Kupferoxyd angeführt wurde, mit Kalihydrat behandelte. Das beim Verbrennen von Zink in der Luft sich bildende Zinkoxyd ist schneeweiss, flockig, leicht und zwischen den Fingern leicht vertheilbar. Zuweilen, wenn brennendes Zink plötzlich verlischt, findet man eine feine, leichte, wollige Masse, welche die Gestalt der verlöschenden Flamme beibehalten hat. Wegen seiner flockigen Beschaffenheit wurde solches Zinkoxyd früher auch *Lana philosophica* genannt; ein anderer älterer Name dafür war *Nihilum album*. Unter dem Namen *Tutia* und *Pompholix* fand man früher in den Apotheken unreine, zusammengesinterte Arten von Zinkoxyd, die sich bei der Messingbereitung im Ofen absetzen.

Das Zinkoxyd wird in kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weisse, glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; das Oxyd wird übrigens auch sowohl von kaustischem als von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Metallisches Zink wird nur langsam mit Gasentwickelung aufgelöst, wenn es mit kaustischen Alkalien, besonders mit kaustischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kaustischen Ammoniak wird durch Zusatz von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wässerigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine so grosse Verwandtschaft, dass, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak und eine gesättigte Auflösung von Thonerde in kaustischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyd niederschlägt, die aber durch einen Ueberschuss von einem oder dem anderen Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieser beiden Erden in regelmässigen Octaëdern krystallisirt vor. Sie hat nach Gahn, der sie entdeckte, den Namen Gahnit erhalten. Von einer höheren Temperatur wird sie nicht verändert, und ist härter als der grössere Theil anderer Mineralien. Die Thon-

erde enthält in dieser Verbindung 3mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd, sie besteht also aus 1 Atom Zinkoxyd und 1 At. Thonerde, $\dot{Z}n\ddot{A}l$. Wird eine Auflösung von Chlorzink mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein weisses, voluminöses Präcipitat, welches Zinkoxydhydrat ist, und welches bei der Destillation sein Wasser abgiebt. Nach Schindler kann das Zinkoxydhydrat krystallisirt erhalten werden, wenn Zink mit einem Stück Eisen zusammengebunden und einige Zeit lang in kaustischem Ammoniak liegen gelassen wird. Unter Wasserstoffgas - Entwickelung löst sich Zinkoxyd im Ammoniak auf, und nach einiger Zeit findet man sowohl das Zink, als die innere Seite des Glases mit einer Kruste von kleinen, durchsichtigen Krystallen überzogen, welche, nach Schindler, kein Ammoniak enthalten und aus 81,62 Procent Zinkoxyd und 18,36 Wasser, $\dot{Z}n\dot{H}$, bestehen.

Im Zinkoxyd sind 100 Th. Metall mit 24,8 Th. Sauerstoff verbunden, oder es enthält 80,13 Proc. Metall und 19,87 Proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Zink und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Z}n$, sein Atom wiegt 503,226.

3. *Zinksuperoxyd.* Nach Thénard bildet es sich, wenn gallertartiges Zinkoxydhydrat mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die ihr 7- bis 8faches Volumen Sauerstoff enthält, übergossen und umgeschüttelt wird. Die Auflösung muss im Ueberschusse zugesetzt sein. Uebrigens sind hier dieselben Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, wie beim Superoxyd des Kupfers. Das Zinksuperoxyd ist weiss, aber neigt sich bei dem geringsten Eisengehalt in's Gelbe, ist in Wasser unauflöslich, ohne Geschmack oder Geruch, zersetzt sich von selbst, wenn es in nassem Zustande aufbewahrt, oder wenn es erwärmt wird. Die Säuren zersetzen es, lösen das Zinkoxyd auf und bilden wieder Wasserstoffsuperoxyd. Seine quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

Zinksulfuret. Die Existenz eines Schwefelzinks wurde früher lange bestritten, von mehreren Chemikern sogar gänzlich geläugnet. Die Ursache davon scheint theils darin zu liegen, dass die Verbindung auf dem trockenen Wege erst bei einer so hohen Temperatur geschieht, dass man den Schwefel vom Zink abdestilliren kann, ohne dass sie auf

einander wirken, und theils darin, dass die gewöhnlichen Charaktere der Schwefelmetalle dem Schwefelzink gänzlich fehlen. Es hat sich jedoch bei späteren Versuchen gezeigt, dass sich beide Körper verbinden können, aber unter einer so heftigen Entwickelung von Wärme, dass die Masse explodirt. Ein Gemenge von Zinkspänen und Zinnober, welches in einer Retorte rasch und stark erhitzt wurde, sah ich mit einer ähnlichen Heftigkeit, wie brennbare Körper mit Salpeter, detoniren; das Quecksilber wurde dabei abgeschieden und destillirte über. Bei einer niedrigeren Temperatur sublimirt der grössere Theil des Zinnobers unverändert ab. Erhitzt man ein Gemenge von Zinkspänen mit Fünffach-Schwefelkalium, so detonirt das Zink mit einer explosionsartigen Heftigkeit. Auch durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel, oder von wasserfreiem schwefelsauren Zinkoxyd mit Kohle erhält man Schwefelzink.

Das künstlich dargestellte Schwefelzink ist ein strohgelbes, leichtes, voluminöses Pulver, welches von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur sehr langsam unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird. Nach Berthier wird es von einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser ohne Gasentwickelung aufgenommen. Bei sehr hoher Temperatur ist es in verschlossenen Gefässen schmelzbar.

Das Schwefelzink kommt natürlich vor und wird in der Mineralogie Blende genannt. Nächst dem Galmei ist es das häufigste Zinkerz. Die Blende ist gewöhnlich krystallisirt, in Formen des regulären Systems. In ganz reinem Zustand sind die Krystalle blass schwefelgelb und durchsichtig; gewöhnlicher sind sie braun oder schwarz. Ihr spec. Gewicht ist 4. Bei hüttenmännischen Arbeiten setzt sich bisweilen in den Rauchfängen künstlich gebildetes Schwefelzink in blättrig krystallinischen Massen ab, welches von der krystallisirten Blende nicht zu unterscheiden ist. Die Blende wird durch Rösten nur langsam oxydirt, und von anderen Säuren, als Königswasser, wenig angegriffen.

Die Schwierigkeit, das Zink mit Schwefel zu verbinden, veranlasste zu einer vormals angewandten und vielleicht nicht ganz unvortheilhaften Methode, Zink ohne Destillation im Grossen zu reinigen. Dieses geschah so, dass man in einem Tiegel das Zink schmolz, und mit einem hölzernen Spatel ein Gemenge von Schwefel mit Fett einmengte, wodurch man

Blei, Arsenik und Kupfer mit Schwefel zu verbinden beabsichtigte, ohne das Zink dabei anzugreifen.

Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelzink, wenn man durch eine gesättigte Auflösung von Zink in einer Säure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei sich ein Theil des Zinks niederschlägt, bis seine Auflösung in einem gewissen Grade sauer geworden ist. Die Essigsäure jedoch macht hiervon eine Ausnahme, indem essigsaures Zinkoxyd vollständig zersetzt wird. Leitet man, nach Schindler, Schwefelwasserstoffgas längere Zeit äusserst langsam durch ein aufgelöstes Zinkoxydsalz, so bildet sich eine blättrig krystallinische Masse, welche aus 1 Atom Schwefelzink und 1 At. Wasser bestehen soll. Vollkommen wird stets das Zink als Schwefelmetall niedergeschlagen, wenn ein Zinksalz mit einem Sulfhydrat vermischt wird. Es bildet einen weissen Niederschlag, welcher im überschüssigen Fällungsmittel und in kaustischem Kali unlöslich ist, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur schwer aufgelöst wird. In einem luftfreien Gefässe erhitzt, sintert er zusammen, giebt ein wenig Wasser und wird blassgelb.

Das Zinksulfuret ist eine starke Schwefelbase. Nach Berthier verbindet es sich im Schmelzen mit kohlensaurem Kali. Aus einem Gemenge von 6 Th. gepulverter Blende, $5\frac{1}{3}$ Th. kohlensaurem Kalk und 1 Th. Kohlenpulver erhält man beim Erhitzen in einem geeigneten Gefässe das Zink reducirt.

Im Schwefelzink sind 100 Th. Metall mit 49,9 Th. Schwefel verbunden; oder es enthält 66,72 Proc. Zink und 33,28 Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Zink und 1 At. Schwefel, $\dot{Z}n$, sein Atom wiegt 604,391.

Nach Kersten bildet sich bei einem gewissen Schmelzprozess zu Freiberg eine blättrig oder nadelförmig krystallisirte schwefelgelbe Verbindung, die aus 1 Atom Zinkoxyd und 4 At. Schwefelzink $\dot{Z}n + 4\dot{Z}n$ bestehen soll.

Phosphorzink. Es wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es gleicht dem Blei an Farbe und Glanz, ist etwas dehnbar und riecht nach Phosphor, wenn es gefeilt wird. Eine sublimirte, silberweisse, im Bruch glasige, metallisch-glänzende Masse, die erhalten wird, wenn ein Gemenge von 6 Th.

Zinkoxyd, 6 Th. Phosphorsäure und 1 Th. Kohlenpulver in einer Retorte einer heftigen Hitze ausgesetzt wird, hielt man für Phosphor-Zinkoxyd. Da man es auch erhält, wenn 2 Th. Zink und 1 Th. Phosphor in einer beschlagenen gläsernen Retorte zusammen destillirt werden, so ist es wahrscheinlich, dass dieses Sublimat mit Phosphor völlig gesättigtes Phosphorzink ist. Bei dem zuletzt angeführten Verfahren erhält man zugleich ein rothes Sublimat, welches nicht näher untersucht worden ist. Nach H. Rose erhält man Phosphorzink in Gestalt eines schwarzen, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Pulvers, wenn Chlorzink in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. Die Zersetzung geht nur langsam vor sich, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäuregas.

In welchem Grade das Zink mit *Kohlenstoff* verbunden werden kann, ist unbekannt, aber das im Handel vorkommende Zink ist beinahe immer damit verunreinigt. Kohlenzink mit mehr Kohle wird erhalten, wenn Cyanzink in Destillationsgefässen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinkoxyd zurücklässt. — Man behauptet, Zink könne sich in Wasserstoffgas auflösen; aber es ist wahrscheinlich, dass das, was man für Zink hielt, Arsenik gewesen ist, womit selbst das destillirte Zink verunreinigt sein kann.

Zinklegirungen. Das Zink lässt sich mit *Kalium* und *Natrium* leicht zusammenschmelzen; die Verbindung gleicht, dem Ansehen und dem Verhalten nach, den Verbindungen dieser Metalle mit Antimon und mit Wismuth.

Selen verbindet sich mit Zink eben so schwer wie Schwefel. Werden Selen und Zink in Destillationsgefässen zusammen erhitzt, so breitet sich das Selen über die Oberfläche des Zinks aus, welches davon gleichsam amalgamirt wird; aber unter fortgesetzter Hitze destillirt das Selen ab, und lässt das Zink, mit einem citrongelben Ueberzuge bedeckt, zurück. Dieser Ueberzug ist Selenzink. Wird glühendes Zink von Selen in Dampfgestalt berührt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die inwendige Seite des Gefässes überzieht sich mit einem citrongelben Pulver. Wird pulverförmiges Selenzink kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das Zink auf, und das Selen bleibt, in Form eines

rothen Pulvers, zurück, welches von erwärmter Säure ebenfalls aufgelöst wird.

Zink und *Tellur* verbinden sich unter heftiger Wärmeentwickelung; die Verbindung ist grau, metallglänzend, porös, im Bruch krystallinisch, schwer schmelzbar, in verdünnter Schwefelsäure und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unlöslich.

Dieselben Umstände, welche der leichten Verbindung des Zinks mit Schwefel im Wege stehen, erschweren auch die Verbindung desselben mit *Arsenik*. Diese ist grau und spröde. Mit *Antimon* giebt es eine ähnliche Verbindung.

Von den Verbindungen des Zinks mit den edlen Metallen habe ich bei diesen schon gesprochen.

Mit *Quecksilber* verbindet es sich leicht zu einem Amalgam. 1 Th. Zink mit 2 Th. Quecksilber krystallisirt, wenn es langsam abgekühlt wird. Ein Amalgam von 1 Th. Zink, 1 Th. Zinn und 2 bis 3 Th. Quecksilber wird zum Bestreichen der Reibezeuge an Elektrisirmaschinen angewendet.

Kupfer und Zink geben das Messing. Man bereitet diese Metallmischung nicht immer durch unmittelbare Zusammenschmelzung beider Metalle, sondern besonders früher auch dadurch, dass Kupfer unter einem Gemenge von Kohle und Galmei erhitzt wird, wobei das Zink reducirt, in Gas verwandelt und von dem Kupfer absorbirt wird. Jetzt macht man indessen das meiste Messing auf die Art, dass Zink und Kupfer unmittelbar zusammengeschmolzen werden, wobei jedoch mit Vorsicht verfahren werden muss, weil die Metalle sich im Augenblick ihrer Verbindung erhitzen, und mit einer Explosion umhergeschleudert werden, wenn sie die Schmelzhitze des Kupfers erreichen. Instrumentenmacher behaupten, dass das auf letztere Art bereitete Messing weniger dicht und für genauere Arbeit weniger passend sei. 2 bis 3 Th. Kupfer auf 1 Th. Zink geben gewöhnliches Messing von einer hellgelben Farbe. In gewöhnlicher Temperatur kömmt es dem Kupfer an Geschmeidigkeit nahe; aber in der Glühhitze ist es spröde, und es schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als das Kupfer. Das eigenthümliche Gewicht der Metallmischung ist ungefähr $\frac{1}{10}$ grösser, als es nach der Berechnung ausfallen sollte. Wird die Oberfläche von Messing mit kaustischem Ammoniak gewaschen, so wird sie weiss, weil

weil das Kupfer vom Alkali eher oxydirt und aufgelöst wird, als das Zink, welches zurückbleibt; und wäscht man sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so löst sich, umgekehrt, das Zink vor dem Kupfer auf und das Messing wird roth. Gleiche Theile Zink und Kupfer, oder 1 Theil des ersteren und 4 Th. des letzteren, geben eine tiefere gelbe Metallmischung, die dem Golde ähnlich ist und deswegen Similor genannt wird. Dieselbe ist geschmeidig, selbst in der Glühhitze, und wird es noch mehr durch Zusatz von etwas Gussstahl. Mehrere andere Mischungen von Zink und Kupfer kommen unter den Namen Tomback, Pinschbeck u. s. w. vor. Bei dieser Gelegenheit verdient eine in England gebräuchliche Methode, die Oberfläche des Kupfers in Messing zu verwandeln, und auf diese Weise eine Art von unächter Vergoldung hervorzubringen, bemerkt zu werden. Dieses geschieht auf die Art, dass 1 Th. Zink und 12 Th. Quecksilber mit Chlorwasserstoffsäure, rohem Weinstein und Wasser gekocht werden. In diese Flüssigkeit wird das Kupfer, dessen Oberfläche vorher mit Salpetersäure gereinigt worden ist, eingetaucht. Es lässt sich nicht so leicht erklären, durch welche Verwandtschaft das Kupfer hier in einer der gewöhnlichen entgegengesetzten Ordnung das Zink niederschlägt; dieselbe scheint jedoch die Folge eines elektrischen Prozesses zu sein, welcher durch die Anwesenheit des Quecksilbers in der Auflösung erregt wird.

Eine Mischung von 16 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 7 Th. Platin soll, nach Cooper, ein Messing geben, welches dem 16karätigen Gold so ähnlich ist, dass es mit Vortheil zu Verzierungen angewandt werden kann. Es ist sehr geschmeidig, kann zu feinen Blättern geschlagen und zu feinem Drathe gezogen werden, wenn es eisenfrei ist; aber $\frac{1}{2000}$ Eisen benimmt demselben einen bedeutenden Theil seiner Geschmeidigkeit. In der Luft verändert es sich nicht und wird von gewöhnlichem Scheidewasser nicht angegriffen, wenn dieses nicht bis zum Kochen erhitzt wird. Bei seiner Bereitung wird zuerst Kupfer und Platin, unter einer Bedeckung von Kohlenpulver und mit Borax als Fluss, zusammengeschmolzen. Hierauf werden sie aus dem Feuer genommen, und das Zink zugesetzt, wobei man die Masse umrührt.

Zink vermehrt die Härte des *Bleies* und macht es geeig-

neter, Politur anzunehmen. Sie können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, und ihre Geschmeidigkeit behalten, auch wenn die Menge des Zinks doppelt so gross als die des Bleies ist.

Zink und *Zinn* geben eine weniger dehnbare, aber harte und klingende Metallmischung. Nach Rudberg erstarrt eine Legirung von Zink und Zinn bei + 204°. Die Verbindung, welche keinen Ausscheidungspunkt hat, besteht aus 1 Atom Zink und 6 At. Zinn. Wird eines dieser Metalle in einem anderen Verhältnisse zugesetzt, so entsteht sogleich ein Ausscheidungspunkt, welcher um so höher liegt, je mehr von einem der Metalle zugesetzt wird. — Zink soll in dem Pewter der Engländer enthalten sein.

Zink und *Wismuth* hat man nicht mit einander verbinden können.

Schon bei der Lehre von den Metalllegirungen im Allgemeinen habe ich die Versuche der Gebrüder Svanberg über Legirungen von Zinn, Blei und Wismuth angeführt, welche, gleich den aus zwei Metallen bestehenden Gemischen bei Rudberg's Versuchen, einen unveränderlichen Erstarrungspunkt, und je nach ungleichen Proportionen im Gemische, veränderliche Ausscheidungspunkte haben. Der unveränderliche Erstarrungspunkt ist + 168°; er gehört einer Verbindung von 1 Atom Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn an, die man sich nach der Formel $Zn\,Sn^3 + 2\,Pb\,Sn^3$ zusammengepaart denken kann.

Das Zink vereinigt sich schwierig mit dem *Eisen* in der Art, dass sich beide in einigermaassen gleichen Quantitäten verbinden; aber schmelzendes Zink löst leicht eine kleine Menge Eisen auf, wesshalb alles im Handel vorkommende Zink eisenhaltig ist. Selbst destillirtes Zink, wenn man es mit einem Eisen aus dem Retortenhalse ablöst, wird dadurch eisenhaltig. Solches eisenhaltiges Zink wird, nach der Beobachtung von A. de la Rive, in verdünnten Säuren vielmal rascher als ein eisenfreies Zink aufgelöst. Runge hat gezeigt, dass dabei das Eisen so ausgezeichnet dazu beitrage, das Zink zur Auflösung zu disponiren, dass, wenn in einer Lösung von kaustischem Kali ein Stück Eisen in leitende Berührung mit Zink gesetzt wird, dieses sich ungefähr 12mal rascher auflöst, als wenn es unter gleichen Umständen mit

Platin in Berührung gesetzt ist. — In den eisernen Gefässen, welche auf den Zinkhütten zum Zusammenschmelzen und nachherigen Giessen des überdestillirten Zinks in Tafelform gebraucht werden, bilden sich warzenförmige Auswüchse, die viel schwerer schmelzbar sind als Zink, und, nach Berthier, aus 94,76 Th. Zink, 5,00 Th. Eisen und 0,24 Th. Kohle bestehen. — Auf die Verbindung dieser Metalle komme ich beim Eisen zurück.

Das Zink wird theils zur Bereitung von Messing, theils, in Form von gewalzten Blechen, zu demselben Zwecke, wie Blei- oder Kupferbleche angewendet. Einige Versuche, die man in späteren Zeiten gemacht hat, es zu Kochgefässen und anderen Küchengeräthen anzuwenden, sind nicht zum Vortheil des Zinks ausgefallen, weil das Metall von freier Säure sogleich angegriffen wird. Seiner Anwendung bei wissenschaftlichen Untersuchungen, zum Hervorbringen elektrischer Erscheinungen habe ich schon bei der Elektricität erwähnt.

Als Heilmittel werden die Salze und das Oxyd des Zinks, sowohl äusserlich als innerlich, sehr häufig angewandt. Zinkpräparate sind, innerlich genommen, stärkende, zusammenziehende, antispasmodische Mittel von grosser Wirksamkeit. Schwefelsaures Zinkoxyd ist bei Vergiftungen ein zuverlässiges und schnellwirkendes Brechmittel, und wird, nach Umständen, in Dosen von 15 bis 60 Gran gegeben. Aeusserlich bedient man sich theils des Zinkoxyds, theils der Auflösungen von schwefelsaurem Zink, theils der Pflaster von Zinkoxyd mit Bleipflaster, als trocknender, stärkender und zusammenziehender Mittel.

16. Nickel. (*Niccolum.*)

Das Nickel ist eines der weniger verbreiteten Metalle. Seine Verbindung mit Arsenik, der sogenannte Kupfernickel, ist das am häufigsten vorkommende Nickel-Mineral. Selten findet es sich in Verbindung mit Schwefel oder als arseniksaures Nickeloxyd. In Schweden ist es, nach Gahn, unter anderen auf der Kupfergrube Kuso bei Fahlun in einem dichten Schwefelkies vorgekommen. Ausserdem macht es einen höchst selten fehlenden Bestandtheil im Meteoreisen aus. Die kupferartige Farbe, welche das Arseniknickel besitzt,

und die dadurch veranlassten, aber ungünstig ausgefallenen Versuche, daraus Kupfer zu gewinnen, sollen zu dem Namen Kupfernickel, den ihm die deutschen Bergleute gaben, Veranlassung gegeben haben. Im Jahre 1751 entdeckte der bekannte schwedische Mineraloge Cronstedt, dass das Kupfernickel ein eigenthümliches Metall enthalte, welches er Nickel nannte, welche Entdeckung später durch Bergman's vielfache und sorgfältig ausgeführte Versuche bestätigt wurde.

Erst in neuerer Zeit hat man angefangen, dieses Metall aus seinem Erze fabrikmässig darzustellen. Seine Darstellung ist aber mehr der Gegenstand einer chemischen Fabrik, als eines metallurgischen Prozesses. Man hat dazu eine Menge Vorschriften gegeben, von denen die meisten nur unvollkommen dem Zwecke entsprechen. Die Darstellung von reinem Nickel zerfällt in zwei Abschnitte: *a*) in die Abscheidung des Arseniks, und *b*) in die Entfernung der basischen Metalle, unter denen namentlich sein beständiger Begleiter, das Kobalt, nur schwierig vollkommen abzuscheiden ist.

Als Material zur Gewinnung des Nickels nimmt man entweder Kupfernickel, das besonders von Schneeberg in Sachsen und Reichelsdorf in Hessen erhalten wird, oder ein auf den Blaufarbewerken fallendes Hüttenprodukt, die sogenannte Kobaltspeise, welche, gleich dem Kupfernickel, aus Arsenik und Nickel besteht, und wie dieser, mehrere andere Metalle zufällig beigemischt enthält. Das gepulverte Erz wird geröstet, zuerst allein, alsdann mit Zusatz von Kohlenpulver, bis, nach wiederholtem Herausnehmen und genauem Mengen mit Kohlenpulver, und nach erneuertem Rösten, keine Arsenikdämpfe aus der Masse mehr emporsteigen. Je vollständiger dieses geschieht, um so weniger Arsenik hat man nachher abzuscheiden. Dieses kann auf mehrerlei Art geschehen. Ich werde die verschiedenen Methoden hier anführen, weil in einem Falle die eine, und im andern die andere besser passt.

1. Man löst das geröstete Gemenge in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und erhitzt die Masse beinahe bis zum Glühen. Das von dem gerösteten Erze zurückgehaltene Arsenik wird als Arseniksäure in die Auflösung aufgenommen. Durch Verjagen

der überschüssigen Säure werden die arseniksauren Metallsalze in Wasser unauflöslich, welches also arsenikfreies Chlornickel auflöst. Enthielt das Erz viel Eisen, so ist der unaufgelöste Theil arseniksaures Eisenoxyd, und der aufgelöste ist eisenhaltig. Enthielt es im Gegentheil wenig Eisen, so dass kein Eisen dem aufgelösten Salze folgt, so enthält das unaufgelöste auch Nickel, und davon um so mehr, je mehr Arsenik man bei dem Rösten zurückgelassen hat.

2. Das geröstete Erz wird in einem Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und bei einem gelinden Feuer erhitzt, welches nicht bis zum Glühen gehen darf, so, dass der Ueberschuss der Schwefelsäure abdampfen kann. Das schwefelsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit schwefelsaurem Kali versetzt und zum Krystallisiren abgedampft. Das Salz, welches nach Proust's und Richter's Versuchen keine Spuren von Arsenik enthält, ist ein Doppelsalz von Kali mit Nickeloxyd und Schwefelsäure. Um das zeitraubende und der Gesundheit nachtheilige Rösten zu vermeiden, hat Thomson vorgeschlagen, das Nickelerz in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzulösen, wobei ein Theil des Arseniks, während der Abkühlung der Auflösung, in Form von arseniger Säure anschiesst. Man setzt schwefelsaures Kali zu und bringt das so eben erwähnte Doppelsalz hervor, aber man muss dieses Salz nicht als von den beigemischten, basischen Metalloxyden befreit ansehen, die mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze geben, welche an Form und Zusammensetzung von ganz gleicher Beschaffenheit mit dem Nickelsalze sind, von dessen Krystallen sie mechanisch eingemengte Theile ausmachen.

3. Das geröstete Erz wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, worauf salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt, und die Auflösung nachher mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt. Man erhält dabei erst einen weissen und dann einen rothbraunen Niederschlag. Das erste ist arseniksaures Eisenoxyd, und letzteres Eisenoxyd oder wenigstens basisches arseniksaures Eisenoxyd. Sollte, statt des rothen, ein grüner Niederschlag nach dem weissen erhalten werden, so schlägt sich arseniksaures Nickeloxyd nieder, und dann muss mehr von dem Eisensalze zugesetzt werden. Nachdem das meiste Eisenoxyd niederge-

schlagen ist, wird die letzte Portion durch Kochen der Flüssigkeit als basisches salpetersaures Eisenoxyd abgeschieden. Diese Methode ist im Wesentlichen von Berthier vorgeschrieben worden.

4. Das geröstete und stark durchglühete Erz wird in Salpetersäure aufgelöst, und darauf die Auflösung mit Alkali neutralisirt, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Es wird dann eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so lange sich etwas niederschlägt, zugetropft, wobei basisches arseniksaures Bleioxyd und arseniksaures Eisenoxyd zusammen gefällt werden, während dass die Auflösung von freier Essigsäure, welche diese Salze nicht aufgelöst zu halten vermag, sauer wird. Aus der niedergeschlagenen Auflösung wird der Ueberschuss von Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden. Hierbei ist zu bemerken, dass das salpetersaure Bleioxyd statt des essigsauren nicht angewandt werden kann, weil der ganze Gehalt von Arseniksäure aus der durch freie Salpetersäure sauren Auflösung nicht niedergeschlagen wird.

5. Man reibt das ungeröstete Erz zum groben Pulver, und legt es in einen kleinen Destillationsapparat, durch welchen ein Strom von Chlorgas langsam geleitet wird. Wenn das Pulver sehr gelinde erhitzt wird, so bildet sich Chlorarsenik (und Chlorschwefel, wenn das Erz auch Schwefel enthält). Diese destilliren über, während arsenikfreie Verbindungen von Chlor mit Nickel, Eisen, Kobalt u. a. in der Retorte zurückbleiben und in Wasser aufgelöst werden können. Diese letztere Methode ist bei analytischen Versuchen besonders zu wählen, wo viele Genauigkeit erfordert wird.

6. Eine sichere, weniger kostbare und leichter zu bewerkstelligende Methode ist von Wöhler gefunden worden. Man vermischt das ungeröstete und fein gepulverte Erz mit 3mal so viel Pottasche und eben so viel Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel, anfangs nur gelinde, damit die Masse nicht übersteige, und zuletzt bis zum Rothglühen, so, dass sie schmilzt. Die erkaltete Masse wird dann zerschlagen und in Wasser gebracht, welches die Hepar mit allem Arsenik auszieht und ein metallglänzendes, krystallinisches Pulver zurücklässt, wel-

ches vollkommen arsenikfreies Schwefelnickel ist. Nachdem die Flüssigkeit davon abgegossen ist, wird es noch mehrere Male mit frischem, am besten mit heissem Wasser gewaschen, bis endlich das zuletzt abgegossene Wasser nicht mehr hepatisch reagirt. Es ist dabei gar nicht nöthig, das Metallpulver auf ein Filtrum zu bringen, weil es sich wegen seiner Schwere sehr schnell absetzt und so in dem Gefässe selbst leicht ausgewaschen werden kann. Es ist zu bemerken, dass die Masse nicht zu stark erhitzt werden darf, weil sonst das Schwefelnickel zu blättrigen Klumpen zusammensintert, welche etwas von der arsenikhaltigen Hepar mechanisch eingeschlossen enthalten können, und dann schwieriger auszuwaschen sind. Das erhaltene Schwefelnickel löst man in Salpetersäure oder, was wohlfeiler ist, in Schwefelsäure auf, welcher man nach und nach kleine Portionen Scheidewasser zusetzt. Dieses Verfahren beruht darauf, dass Kalium, Nickel und Arsenik in Schwefelverbindungen verwandelt werden, und dass sich alles gebildete Arseniksulfid mit der stärksten Base, dem Schwefelkalium, zu einem in Wasser leicht löslichen Schwefelsalz (Kalium-Sulfarseniat) verbindet, während alles Schwefelnickel aus der geschmolzenen Masse ausgeschieden wird und beim Auflösen derselben in Wasser ungelöst zurückbleibt.

7. Liebig röstet sorgfältig das Nickelerz und vermischt es darauf in einem bleiernen Kessel mit dem halben Gewicht Flussspath und dem 3- bis 3½fachen Gewicht Schwefelsäure. Hierbei bildet sich ein flüchtiges Fluorarsenik, welches unter einem gut ziehenden Rauchfang ausgetrieben wird, und zwar unter beständigem Umrühren der Masse, damit sie sich nicht am Boden festsetze. Wenn kein Fluorarsenik mehr abraucht, wird die Masse in einem Tiegel bis zur Austreibung aller überschüssigen Schwefelsäure erhitzt, und alsdann das Nickelsalz in Wasser aufgelöst.

Nachdem man nun auf die eine oder andere Weise eine arsenikfreie Nickelauflösung erhalten hat, scheidet man zuerst das Eisen ab. Ist dasselbe als Eisenoxyd darin enthalten, so schlägt man dieses im Kochen mit kohlensaurem Kali nieder, welches man nach und nach zusetzt; es entsteht dabei ein starkes Aufbrausen und es schlägt sich ein basisches Eisenoxydsalz nieder, ehe noch alle freie Säure in der Flüssigkeit

gesättigt worden ist. Ist aber das Eisen als Oxydulsalz in der Auflösung enthalten, so muss dieses durch Kochen mit zugesetztem Salpeter und Schwefelsäure völlig in Oxyd verwandelt werden, worauf es wie oben ausgefällt wird. Alsdann wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen wird. Nach Abscheidung des Schwefelkupfers hat man endlich nur noch Nickeloxyd und Kobaltoxyd in der Auflösung. Zur Abscheidung und Trennung dieser Oxyde hat man drei Methoden, die eine von Philips, die andere von Laugier, und die dritte von Berthier.

a. Die erste von diesen, die besonders anwendbar ist, wenn man grosse Quantitäten Nickel von kleinen Quantitäten Kobalt scheiden soll, besteht darin, dass die Auflösung mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, bis die anfangs niedergeschlagenen Metalloxyde sich wieder aufgelöst haben. Die blaue Auflösung wird mit Wasser verdünnt, welches lange genug gekocht hat, um von atmosphärischer Luft wohl befreit zu sein, und in ein Gefäss gegossen, welches zugepfropft werden kann, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis man eine bedeutende Quantität eines apfelgrünen Niederschlages erhalten und die Flüssigkeit ihre blaue Farbe verloren hat, worauf das Gefäss zugepfropft und die Flüssigkeit in Ruhe gelassen wird. Die klare Flüssigkeit ist jetzt, nach grösserem oder geringerem Kobaltgehalt, heller oder dunkler roth. Das Klare wird abgegossen, die Masse auf's Filtrum genommen und mit kochendem Wasser gewaschen. Bei dieser Operation wird das Nickeloxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak abgeschieden, aber das Kobaltoxyd bleibt zurück. Dieses hat jetzt eine grosse Neigung, in Superoxyd verwandelt zu werden, und schlägt sich dann als ein schwarzes Pulver nieder; desswegen muss man sich des luftfreien Wassers bedienen. Die Auflösung muss auch verdünnt werden, weil in diesem Zustande das Kobaltoxyd weniger leicht höher oxydirt wird. Zum Beweis, dass das niedergeschlagene Nickeloxyd kobaltfrei ist, dient, dass es, in verdünnte Säure gelegt, sich gänzlich auflöst, ohne ein dunkles Pulver zurückzulassen, welches dann Kobaltsuperoxyd ist, von welchem die Auflösung in der Säure durch schnelles Filtriren befreit werden kann, wenn die Säure nicht gar zu

sehr vorwaltet, in welchem Fall das Kobaltsuperoxyd nach einer Weile verschwindet.

b. Laugier's Methode, die am passendsten ist, wenn man viel Kobalt und nur wenig Nickel hat, werde ich beim Kobalt anführen.

c. Berthier's Methode besteht darin, dass man Nickeloxyd und Kobaltoxyd zusammen mit kaustischem Kali fällt, dann auswäscht, und noch feucht mit Wasser anrührt, in welches man dann einen Strom Chlorgas leitet. Das Kobaltoxyd verwandelt sich in Superoxyd, es entsteht Chlornickel, welches sich auflöst, und zugleich chlorsaures Nickeloxyd, wenn die Menge des Kobaltoxyds unzureichend ist, allen Sauerstoff des Nickeloxyds aufzunehmen. War in dem Gemenge das Nickeloxyd vorherrschend, so ist das Kobaltsuperoxyd frei von Nickel; war dagegen das Kobaltoxyd überwiegend, so enthält das Superoxyd nachher zugleich etwas Nickelsuperoxyd.

Aus der Auflösung wird das kobaltfreie Nickeloxyd durch reines oder kohlensaures Alkali gefällt. Will man es zur Darstellung von metallischem Nickel gebrauchen, so digerirt man es mit aufgelöster Oxalsäure, trocknet das erhaltene unauflösliche oxalsaure Nickeloxyd, und glüht es in einem bedeckten Tiegel gelinde, wobei die Oxalsäure, unter Bildung von Kohlensäure, das Oxyd zu Metall reducirt, welches als eine schwammige Masse zurückbleibt. Um das Metall geschmolzen zu erhalten, wird es, unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver, in einem lutirten Tiegel vor dem Gebläse bei dem strengsten Feuer, das man hervorbringen kann, erhitzt, wobei das Glas zur Vereinigung des Metallpulvers als Fluss dient. Richter glaubte, gefunden zu haben, das Nickel könne, ohne Zusatz eines brennbaren Körpers, durch blosse Einwirkung einer höheren Temperatur reducirt werden; er erhielt es in der That so reducirt, als er in einem offenen Tiegel Nickeloxyd dem Porzellanofen-Feuer aussetzte, wobei ein Theil des Metalls reducirt und zusammengeflossen erhalten wurde, der übrige Theil des Oxyds aber mit der Masse des Tiegels Schlacke bildete. Wöhler und Liebig haben nachher gezeigt, dass diese Reduction nur eine Folge der Einwirkung des Kohlenoxydgases und im Allgemeinen der unverbrannten gasförmigen Stoffe aus dem Holze ist, welche

in der Luft des glühenden Porzellanofens enthalten sind, und dass keine Reduction stattfindet, wenn man die Einwirkung jener Stoffe auf das Oxyd verhindert.

Nicht allein durch Kohle, sondern auch durch Wasserstoffgas ist das Nickeloxyd sehr leicht reducirbar. Wenn die letztere Reduction bei Weissglühhitze geschieht, so bildet das reducirte Metall eine graue, schwach zusammengesinterte Masse; geschieht sie aber bei einer Temperatur, die kaum zum anfangenden Glühen geht, so hat das reducirte Metall, nach dem Erkalten im Wasserstoffgase, die Eigenschaft, sich zu entzünden und zu Nickeloxyd zu verbrennen, so wie es in die Luft gebracht wird. Eine geringe Einmengung irgend einer der eigentlichen Erden, die mit dem Nickeloxyd zugleich gefällt worden ist, bewirkt, dass auch das bei Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Nickel sich an der Luft entzündet. (Siehe unten die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas.)

Das geschmolzene Nickel, wenn es kobaltfrei ist, hat eine fast silberweisse Farbe, ist in der Luft unveränderlich und sowohl kalt als rothglühend vollkommen geschmeidig, so, dass man es in dünne Bleche von $\frac{1}{100}$ Zoll Dicke ausgewalzt, und zu Drath von $\frac{1}{50}$ Zoll Durchmesser ausgezogen hat. Es ist beinahe so strengflüssig wie Mangan. Das eigenthümliche Gewicht des Metalls ist, nach Richter, 8,279, und das des ausgeschmiedeten 8,666. Tupputi fand das eigenthümliche Gewicht des mit Kohlenpulver reducirten Metalls = 8,38, und nach dem Ausschmieden = 8,82. Es ist magnetisch, beinahe so stark wie Eisen, und behält angenommenen Magnetismus, so, dass es zu Compassen angewandt werden kann. Durch höhere Temperatur verlirt es leicht seine Polarität; nach Pouillet sind dazu nur + 350° nöthig.

Bei einer sehr hohen Temperatur lässt sich das Nickel in Sauerstoffgas entzünden, z. B. wenn man es auf eine Kohle legt, diese anzündet und Sauerstoffgas darauf leitet. Ich habe auch gesehen, dass ein Nickeldrath, an dessen Ende eine glühende Kohle befestigt war, sich in einem Strom von Sauerstoffgas entzündete und einige Augenblicke brannte. Er sprühte Funken wie Eisen, aber weit schwächer, und Gehlen hat Nickeldrath mit Eisendrath in Sauerstoffgas zusammen verbrannt.

Das Nickel wird zwar in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure, mit Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst, aber diese Auflösung geschieht langsam. Salpetersäure löst es auf und versetzt es in den Zustand von Oxyd, und Königswasser bringt es nicht zu einer höheren Oxydationsstufe. Die Auflösungen des Nickels sind grün.

Das Atom des Nickels wiegt 369,765 und wird mit Ni bezeichnet.

Nickeloxyde. Es ist noch nicht bestimmt ausgemacht, wie viele Oxydationsstufen das Nickel habe. Mit Genauigkeit kennt man ein Oxyd und zwei Superoxyde.

1. *Nickeloxyd.* Es wird erhalten, wenn das Metall in concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure aufgelöst, und das Oxyd durch Alkali niedergeschlagen, und nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht wird. Ferner erhält man es durch Glühen von salpetersaurem Nickeloxyd, oder durch Oxydation von Nickel mit schmelzendem Salpeter. Es hat eine dunkele, aschgraue Farbe, ist nicht magnetisch, wird leicht von Säuren aufgelöst, ist aber in kaustischem Kali und Natron unlöslich. Wird es aus der Auflösung eines Nickelsalzes durch überschüssig zugesetztes kaustisches Kali niedergeschlagen, so scheidet es sich in Gestalt eines voluminösen, apfelgrünen Niederschlags ab, welcher *Nickeloxydhydrat* ist. Um es alkalifrei zu erhalten, muss es mit kochendem Wasser wohl ausgewaschen werden. Nach Tupputi soll es als ein hellgrünes, krystallinisches Pulver erhalten werden, wenn kohlensaures Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst, und die Auflösung durch Einkochen zersetzt wird. Im Nickeloxydhydrat enthalten Oxyd und Wasser gleich viel Sauerstoff, d. h. es enthält ein Atom von jedem, NiH.

Das Nickeloxyd hat eine grosse Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden. Von kaustischem Ammoniak wird es mit einer schönen himmelblauen Farbe aufgelöst, und wird aus dieser Auflösung von kaustischem Kali, Baryt- oder Strontian-Wasser niedergeschlagen. Wenn eine Auflösung in einer Säure, die zugleich ein anderes Metalloxyd oder eine Erde enthält, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak versetzt wird, so lässt das Ammoniak immer eine Portion Nickeloxyd unaufgelöst, welche durch Verbindung mit dem anderen Oxyd,

oder mit der Erde, in Ammoniak unauflöslich geworden ist, wodurch also das Ammoniak ein sehr unzuverlässiges Mittel ist, das Nickeloxyd von anderen in Ammoniak nicht auflöslichen Körpern zu scheiden. Alle schwächeren Basen als das Nickeloxyd, z. B. Thonerde und Eisenoxyd, verhalten sich zu demselben wie Säuren und halten eine geringe Menge davon zurück, dagegen verhält sich das Nickeloxyd zu stärkeren Basen wie eine Säure, und wird also von ihnen in weit grösserer Menge zurückgehalten, wenn man versucht, es mit Ammoniak auszuscheiden. Die Verbindung von Nickeloxyd mit Kali wird im Waschen zersetzt, wobei das Alkali abgeschieden wird und das Hydrat zurückbleibt. Man scheidet das Ammoniak durch Abdampfen. Die alkalischen Erden werden durch Fällung mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniak abgeschieden; aber die Talkerde lässt sich auf diese Art nicht trennen. Sie kann nur durch Fällung des Oxyds mit Ammonium-Sulfhydrat abgeschieden werden, wobei das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel durch einige Tropfen Essig zersetzt wird. Das Nickel wird dann als Schwefelnickel niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt in der Auflösung zurück. Von den bereits beschriebenen Metalloxyden können die meisten durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welcher in die gemeinschaftliche Auflösung geleitet wird, abgeschieden werden. Die übrigen werden durch Niederschlagen mit kohlensaurem Alkali, und durch Auflösen des Niederschlags in kaustischem Ammoniak, abgeschieden. Das Zinkoxyd allein macht hiervon eine Ausnahme, weil es dasselbe Auflösungs- und Fällungsmittel wie das Nickeloxyd hat. Man scheidet den grössten Theil des Zinkoxyds durch Auflösung desselben in kaustischem Kali ab; aber vollständig wird die Trennung nur durch Erhitzen der beiden Chlormetalle in einem Destillationsapparate, durch welchen ein Strom von Chlorwasserstoffsäuregas geleitet wird, während man das Zinksalz bei einer Temperatur, die das Nickelsalz noch nicht verflüchtigt, abdestillirt. Das Nickeloxyd lässt sich mit Glas und Flüssen zusammenschmelzen, welchen es eine Hyazinthfarbe giebt, die in der Hitze dunkel ist, aber bei dem Abkühlen heller wird.

Im Nickeloxyd nehmen, nach Rothoff's Versuchen, 100 Th. Nickel 26,909 Th. Sauerstoff auf, oder es enthält

78,71 Proc. Metall und 21,29 Proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Nickel und 1 At. Sauerstoff, $\dot{N}i$, und sein At. wiegt 469,675.

2. *Erstes Nickelsuperoxyd.* Es wird erhalten, wenn salpetersaures Nickeloxyd bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen geht, zersetzt wird, oder auch, wenn das Hydrat des Oxyds oder ein aufgelöstes Nickelsalz mit einer Auflösung eines chlorigsauren Salzes digerirt wird. Das Superoxyd ist schwarz. Es zersetzt sich und entbindet Sauerstoffgas sowohl in der Glühhitze, als wenn es mit Schwefelsäure oder Salpetersäure übergossen und digerirt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Chlorgas, und durch ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, unter Entwickelung von Stickgas, wobei es zu Oxyd reducirt wird, aufgelöst. Es enthält $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff als das Oxyd, und besteht aus 2 At. Nickel und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{N}i$.

3. *Zweites Nickelsuperoxyd.* Man erhält es, nach Thénard, wenn Nickeloxydhydrat, unter den bei den Superoxyden von Zink und Kupfer angegebenen Vorsichtsmaassregeln, mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird. Es ist schmuzighellgrün von Farbe, und gleicht, seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach, den genannten Superoxyden. Thénard sieht jedoch seine Existenz als noch nicht hinreichend bestätigt an. Es enthält Wasser und daher kann die Frage entstehen, ob nicht die beiden, als verschieden angeführten Nickelsuperoxyde nur durch den Wassergehalt von einander abweichen und eine und dieselbe Oxydationsstufe, mit oder ohne Wasser, sind. Jedoch ist das Superoxyd, welches durch die Behandlung des Hydrats mit chlorigsaurem Kali erhalten wurde, dem Ansehen nach demjenigen, welches man durch das Wasserstoffsuperoxyd erhält, ganz unähnlich, obgleich beide auf dem nassen Wege erhalten werden.

Schwefelnickel. Mit dem Schwefel verbindet sich das Nickel leicht unter Feuererscheinung. Die Verbindung besitzt metallischen Glanz, eine graugelbe Farbe, wird vom Magnet gezogen, und sowohl von Salpetersäure als von Königswasser aufgelöst. Bei dem Glühen wird sie zersetzt, wobei sie eine schöne Efflorescenz von grüner Farbe bildet. Schwefelnickel

wird auch erhalten, wenn das Oxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, oder wenn schwefelsaures Nickeloxyd mit Kohlenpulver reducirt wird, wodurch es jedoch, nach Berthier's Versuchen, ein wenig von seinem Schwefel verliert. Der Bildung des Schwefelnickels durch Schmelzen mit Kalihepar habe ich schon unter den Zersetzungs-Operationen des Arsenniknickels erwähnt. Schwefelnickel kommt, in haarförmigen feinen Nadeln krystallisirt, im Mineralreich vor, und hat desshalb den Namen Haarkies erhalten. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelnickel, wenn eine Auflösung eines neutralen Nickelsalzes einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wodurch so lange Nickel gefällt wird, bis die Auflösung einen gewissen Ueberschuss von Säure bekommt. Aber aus einer Auflösung in Essigsäure wird es, nach Gay-Lussac, vollständig niedergeschlagen. Daher muss, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas andere Metalle aus Nickelauflösungen abscheiden will, ein Ueberschuss von Säure zugesetzt werden, um die Fällung des Nickels zu verhindern. Das auf diese Art erhaltene Schwefelnickel ist dunkelgelbbraun, beinahe schwarz von Farbe. In einem Ueberschuss eines Sulfhydrats wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst, und wenn die Auflösung viel Nickel enthält, ist sie schwarz und undurchsichtig. Durch Schwefelwasserstoffgas das Nickel vom Arsenik zu befreien, geht nur sehr langsam, weil bei der Auflösung des Nickelerzes in Salpetersäure sich ein Theil des Arseniks in Säure verwandelt, die nur sehr langsam von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Eben so hat man vorgeschlagen, eine Auflösung von Nickel, die Arseniksäure enthält, mit Ammonium-Sulfhydrat niederzuschlagen, welches das Nickel, aber nicht die Arseniksäure, niederschlägt; aber nicht bloss das Nickel wird von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel aufgelöst, sondern es bildet sich auch bei der Fällung selbst eine Verbindung von Arseniksulfid und Schwefelnickel, und daher ist der Niederschlag nicht frei von Arsenik. Das auf dem nassen Wege gebildete Schwefelnickel wird mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; aber das eben genannte Sulfarseniat ist darin unauflöslich.

Das Schwefelnickel besteht aus 64,76 Th. Metall und

35,24 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 54,41 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 1 Atom Nickel und 1 At. Schwefel, $\dot{N}i$, und sein Atom wiegt 570,84.

Arfvedson hat eine andere Schwefelungsstufe des Nickels entdeckt, die man erhält, wenn man über glühendes, schwefelsaures Nickeloxyd Wasserstoffgas streichen lässt. Im Anfange der Operation bekömmt man schwefligsaures Gas und Wasser, und das Salz verwandelt sich in eine blassgelbe, metallische Masse, die bei einer erhöheten Temperatur leicht in Glasgefässen geschmolzen werden kann. Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass sie lichter von Farbe und leichtflüssiger ist. Das Nickel ist darin mit halb so viel Schwefel als in dem vorigen verbunden, das heisst, 100 Th. Metall nehmen darin 27,20 Th. Schwefel auf, oder sie besteht aus 2 At. Nickel und 1 At. Schwefel, $\dot{N}$.

Phosphornickel. Das Nickel verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung ist weiss, hart, im Bruch faserig, und ziemlich leicht schmelzbar. Beim Glühen an offner Luft wird sie zersetzt. Nach H. Rose erhält man ein graues Phosphornickel, wenn Nickelchlorür in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. In Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. Seine Zusammensetzung ist $Ni^3 P^2$. Eine gleich zusammengesetzte, aber in ihrem Verhalten verschiedene Verbindung erhält man, wenn ein basisches phosphorsaures Nickeloxyd in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. Es bildet sich leicht, ist schwarz, pulverförmig und zeigt keine Phosphorflamme vor dem Löthrohr.

Mit *Kohlenstoff* verbindet sich das Nickel, wenn beide zusammengeschmolzen werden. Bei der Auflösung des Nickelmetalls in Chlorwasserstoffsäure bleibt Graphit zurück, welcher dem Ansehen nach dem gewöhnlichen Graphit gleicht.

Nickellegirungen. Das Nickel verbindet sich leicht mit *Arsenik* und hält es selbst im strengsten Feuer zurück. Die Verbindung wird nicht vom Magnet gezogen. Im Mineralreich kommen zweierlei Verbindungen von Arsenik mit Nickel vor. Die mit dem geringsten Arsenikgehalt ist der Kupfernickel, welcher ein Atom von jedem Metall enthält, Ni As. Er hat eine gelbliche Kupferfarbe und starken Metallglanz. Zu

Richelsdorff in Hessen findet er sich zuweilen auch krystallisirt. Das zweite Arseniknickel-Mineral, Arseniknickel genannt, ist weiss, und giebt beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen metallisches Arsenik und Kupfernickel. Es besteht aus $NiAs^2$. Ausserdem kommt bei Loos in Schweden eine Verbindung von Arseniknickel mit Schwefelnickel vor, die Nickelglanz genannt wird. Sie enthält die Bestandtheile in solchen Quantitäten, dass ihre richtige Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel $NiS^2 + NiAs^2$ ausgedrückt werden kann. Bisweilen kommt in dieser Verbindung etwas Antimon vor, welches dann Atom für Atom das Arsenik ersetzt. — In der Kobaltspeise von den Blaufarbewerken findet man zuweilen sehr wohl ausgebildete Krystalle, welche, nach Wöhler, eine an Nickel reichere Arsenikverbindung sind, und aus 45,87 Proc. Nickel und 54,13 Proc. Arsenik, Ni^3As^2, bestehen. Sie sind Quadratoctaëder, gewöhnlich mit so starker Abstumpfung der Endspitzen, dass sie vierseitige Tafeln bilden. Ihre Farbe ist röthlich, aber bedeutend blasser als die des Kupfernickels. — Wenn das durch Fällung bereitete arseniksaure Nickeloxyd durch Kohlenpulver reducirt wird, so erhält man ein weisses, ungeschmeidiges, im Bruche feinkörniges und gar nicht magnetisches Metallkorn, worin das Nickel halb so viel Arsenik als im Kupfernickel enthält. Ein geringer Zusatz von Arsenik zum Nickel benimmt demselben nicht die Geschmeidigkeit und magnetische Kraft, aber macht es leichtflüssiger, wodurch man oft bei Löthrohrversuchen ein geschmeidiges und magnetisches Nickelkorn bekommt, obgleich das reine Metall vor dem Löthrohr nicht geschmolzen werden kann.

Mit *Titan* kann Nickel zusammengeschmolzen werden. Mit *Antimon* giebt es eine bleifarbige Legirung, mit *Zink* eine weisse und spröde Masse, die einen Bestandtheil des Packfongs der Chinesen ausmacht. Die Verbindung von *Zinn* mit Nickel ist weiss und spröde, und kann bei einer sehr hohen Temperatur entzündet werden. Nickel und *Eisen*, (siehe Eisen) so wie Nickel und *Kobalt*, lassen sich zusammenschmelzen. Aber nur wenige Legirungen des Nickels sind richtig bekannt, und mit vielen Metallen hat man nicht einmal

einmal versucht, es zusammenzuschmelzen. Mit *Quecksilber* hat man das Nickel noch nicht verbinden können.

Die wichtigste und fast einzige Anwendung, die man bis jetzt vom Nickel macht, ist zu einer Legirung, welche ursprünglich aus China abstammt und dort Packfong genannt wird. Sie besteht aus Kupfer, Nickel und Zink. Sie wird gegenwärtig, namentlich in Deutschland, unter dem Namen Argentan oder Neusilber, in grosser Quantität fabricirt und zu den verschiedenartigsten Gegenständen, namentlich zu Gabeln, Löffeln, Pferdegeschirr-Beschlägen, Leuchtern und dergl. verarbeitet. Das Argentan hat eine dem Silber sehr ähnliche, weisse Farbe, nimmt vortreffliche Politur an, ist geschmeidig und lässt sich zu Blech und Drath verarbeiten. Durch Abänderung der Bestandtheils-Verhältnisse werden verschiedene Arten von Argentan erhalten; im Allgemeinen ist es als ein Messing zu betrachten, dem $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Nickel zugesetzt ist. Eines der gewöhnlicheren Verhältnisse, welches eine sehr weisse und geschmeidige Legirung giebt, ist 3 Th. Kupfer, 1 Th. Nickel und 1 Th. Zink. — Auch Kupfer und Nickel allein geben, z. B. zu gleichen Theilen, oder selbst zu 2 Th. Kupfer mit 1 Th. Nickel, schöne weisse, sehr politurfähige und geschmeidige Gemische. — Wenn ich nicht irre, war Gahn der Erste, der entdeckte, dass die weisse Farbe des chinesischen Metallgemisches von der Gegenwart des Nickels herrührt. Als er in der Nähe von Fahlun nickelhaltigen Schwefelkies fand, gründete er darauf eine Packfong-Fabrik, die aber nicht mehr besteht.

Tupputi hat die Wirkung der Nickelsalze auf lebende Hunde versucht und hat gefunden, dass sie heftiges Erbrechen mit convulsivischen Anfällen erregen, jedoch ohne dass das Thier davon getödtet wurde. Dieses ist auch durch C. G. Gmelin's Versuche bestätigt geworden.

17. Kobalt. (*Cobaltum.*)

Gleich dem Nickel, findet sich das Kobalt hauptsächlich in Verbindung mit Arsenik. Die gewöhnlichsten Kobalterze sind der Speiskobalt, welcher Arsenikkobalt ist, mehr oder weniger verunreinigt durch andere Metalle, und der Glanzkobalt, welcher eine Verbindung von Arsenikkobalt mit Schwefelkobalt ist. Nur sparsam findet es sich als Schwefel-

kobalt und als arseniksaures und schwefelsaures Kobaltoxyd. Auch macht es einen selten fehlenden Bestandtheil der Meteorsteine aus. Der Glanzkobalt aus der Grube von Tunaberg in Södermanland ist das geschätzteste Kobalterz.

Schon seit mehreren Jahrhunderten wurden die Kobalterze benutzt, um dem Glase eine blaue Farbe zu ertheilen. Ein Glasarbeiter, Namens Schurer, soll sie zuerst im Jahre 1540 dazu angewendet haben. Das Metall selbst wurde erst im Jahre 1733 von dem schwedischen Chemiker Brandt entdeckt. Mit dem Namen Kobolt, Cobolus, bezeichneten die abergläubischen Bergleute des Mittelalters einen bösen Berggeist, und hiermit scheint der Name Kobalt in der Art in Zusammenhang zu stehen, dass die Bergleute, wenn sie in den Gruben Kobalterze fanden, durch das versprechende Aeussere dieser Erze in ihren Erwartungen getäuscht wurden. Es dauerte aber nicht lange, so wurde der Betrieb der Kobaltgruben, durch die häufige Verwendung der Erze zu Smalte und zum Bemalen von Porzellan und Glas, einer der gewinnvollsten.

Da man bis jetzt von dem metallischen Kobalt selbst noch keine Anwendung macht, so wird es auch nicht im Grossen dargestellt; zu ihren Untersuchungen müssen es sich daher die Chemiker selbst reinigen und reduciren. Dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, ist aber eine umständliche Operation. Im Ganzen befolgt man hierbei dasselbe Verfahren, wie bei der Darstellung von reinem Nickel. Sowohl das Arsenik, als die anderen fremden Metalle, werden nach den für das Nickel gegebenen Vorschriften abgeschieden, bis zuletzt nur Kobalt und Nickel allein übrig sind, die so ohne Ausnahme einander begleiten, dass meines Wissens noch keines derselben gefunden worden ist, welches nicht wenigstens Spuren vom anderen enthalten hätte. Die besten Verfahrungsarten sind die, welche Liebig und Wöhler angegeben haben.

Wöhler's Verfahren besteht darin, dass man das Arsenikkobalt, gleich wie das Arseniknickel, mit Kaliumhepar schmilzt und es so in Schwefelkobalt verwandelt. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass das Schwefelkobalt eine kleine Menge von Schwefelarsenik zurückbehält, welches sich erst durch erneuertes Schmelzen mit etwas schwefelsaurem Alkali

und Kohle wegnehmen lässt, indem die Kohle das Salz in eine Schwefelbase ohne Ueberschuss an Schwefel verwandelt, von welcher der Arsenikgehalt vollkommen aufgenommen wird. Das ausgewaschene Schwefelkobalt wird geröstet, wodurch es in Chlorwasserstoffsäure oder concentrirter Schwefelsäure löslich wird, worauf Eisen- und Kupferoxyd wie beim Nickel abgeschieden werden.

Liebig's Methode ist folgende: das gepulverte Kobalterz wird sehr gut geröstet, und alsdann 1 Th. der gerösteten Masse mit 3 Th. saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen. Am besten ist es, zuerst das Salz zu schmelzen, und dann das feingeriebene, geröstete Erz in kleinen Antheilen einzutragen. Allmählig wird dasselbe aufgelöst unter Verdickung der Masse. Die Hitze wird nun fortgesetzt, bis der Ueberschuss von Schwefelsäure abgeraucht ist, was eine Hauptbedingung ist. Die Masse ist weich und wird vermittelst eines eisernen Löffels aus dem Tiegel genommen, worauf zuerst wieder frisches Salz, und dann frisches Erz eingetragen, und so weiter fortgefahren wird. Enthält das geröstete Erz noch viel Arseniksäure, so ist es am besten, etwas calcinirten und mit $\frac{1}{10}$ Salpeter versetzten Vitriol hinzuzusetzen, um die Arseniksäure, in Verbindung mit Eisenoxyd, zurückzuhalten, und alles Kobalt sicher mit Schwefelsäure zu verbinden. Die erkaltete Masse wird gepulvert und so lange im Kochen mit Wasser ausgelaugt, als das Ungelöste noch nicht zu einer weichen Masse zerfallen ist. Dann lässt man die Flüssigkeit sich klären; sie ist rosenroth. Die Operation gründet sich darauf, dass das schwefelsaure Kobaltoxyd Glühhitze verträgt, und dass nach Vertreibung aller überschüssigen Schwefelsäure die arseniksauren Salze in Wasser unlöslich sind, während durch den Zusatz von Vitriol verhindert wird, dass nicht Kobalt im arseniksauren Zustande ungelöst bleibt. Die Auflösung wird alsdann, wie gewöhnlich, mit kieselfreiem kohlensauren Kali vermischt, und so das Kobaltoxyd niedergeschlagen. Gewöhnlich ist diese Auflösung so eisenfrei, dass selbst Galläpfelinfusion keine Reaction davon zeigt. Diess hat theils darin seinen Grund, dass das Eisenoxydsalz in der Glühhitze basisch wird, theils darin, dass geglühtes schwefelsaures Eisenoxydkali eine sehr lange Zeit braucht, um seine Löslichkeit wieder zu er-

langen, so lange es in Wasser liegt; weit schneller geschieht es in der Luft. Aus der gefällten Flüssigkeit erhält man nach dem Abdampfen das schwefelsaure Kali wieder; es wird wieder in saures verwandelt, und was bei der Arbeit verloren gegangen ist, wird durch das, bei Fällung des Kobaltoxyds neu gebildete Salz reichlich ersetzt. Bei Anwendung von Kobaltspeise ist die Auflösung zuweilen durch etwas Kupfer, Antimon und Wismuth verunreinigt, die dann durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden; allein niemals enthält die Auflösung Nickel oder Arsenik.

Um das Kobalt von Nickel zu befreien, bedient man sich am liebsten einer von Laugier erfundenen Reinigungsmethode. Die Oxyde werden mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, mit Wasser wohl gewaschen und zu ihrer vollen Sättigung mit Oxalsäure übergossen. Ueberschüssige Säure löst keins davon auf. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und die oxalsauren Salze werden in kaustischem Ammoniak aufgelöst, worauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und in einem Abdampfungsgefässe sich selbst überlassen wird. Das Ammoniak verfliegt dann und das Nickelsalz wird als ein grünes Pulver niedergeschlagen, während das Kobaltsalz mit tief rosenrother Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt. Man giesst die klare Auflösung in ein anderes Gefäss ab, worin sie noch 24 Stunden gelassen wird, und wenn sich kein Nickelsalz mehr abgesetzt hat, dampft man sie zur Trockne ab. Sie ist jetzt nickelfrei, aber das niedergeschlagene Nickelsalz ist nicht von Kobalt befreit, und kann nach schon gegebenen Vorschriften gereinigt werden. — Hat man sich hingegen der Methode von Philips bedient, um Nickel von Kobalt abzuscheiden (S. 392.), so erhält man, nach Ausfällung des Nickels mit kaustischem Kali, das Kobalt in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, wobei das Kobaltoxyd als ein braunes Pulver niederfällt.

Durch Reduction des Kobaltoxyds mit Kohlenpulver erhält man ein kohlehaltiges Metall; daher pflegt man, um diese Verunreinigung zu vermeiden, das Kobalt durch Glühen des oxalsauren Salzes zu reduciren, welches dabei in Kohlensäuregas und Metall zerfällt, und dieses dann unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver in einem verkitteten Tiegel bei

starker Weissglühhitze zusammenzuschmelzen. Auch durch Wasserstoffgas kann das Kobaltoxyd sehr leicht reducirt werden, und das so reducirte Metall wird eben so pyrophorisch wie unter denselben Umständen das Nickel, besonders wenn es z. B. Thonerde enthält.

Die physikalischen Eigenschaften des geschmolzenen Kobalts in dem Zustande von Reinheit, wie es durch das letztere Reductionsverfahren erhalten wird, sind nicht näher beschrieben. Das nach den älteren Darstellungsmethoden durch Reduction mit Kohle erhaltene, gewiss nicht nickelfreie Kobalt hat eine dem Stahl ähnliche Farbe, nimmt schöne Politur an, hat einen feinkörnigen Bruch, ist spröde und nur in der Rothglühhitze etwas geschmeidig. Es ist ziemlich strengflüssig; sein Schmelzpunkt soll bei 130° Wedgewood sein. Beim Erstarren soll es in unregelmässigen Prismen anschiessen können. Es ist bei keiner bekannten Temperatur flüchtig. Sein eigenthümliches Gewicht wird verschieden angegeben: von Tassaert zu 8,538, von Lampadius zu 8,7. Ich selbst fand das spec. Gewicht eines gut geflossenen Stücks reinen Kobalts 8,5131. Auch in seinem eisenfreien Zustande wird es vom Magnet angezogen; verliert aber diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Gehalt von Arsenik. Durch Streichen mit einem Magnet kann es eine schwache magnetische Kraft annehmen und behalten, welche, nach Pouillet's Versuchen, selbst durch die intensivste Weissglühhitze nicht vermindert oder zerstört wird.

Das Kobalt wird weder von Luft noch von Wasser angegriffen, aber bei dem Rothglühen oxydirt es sich langsam, und bei einer sehr hohen Temperatur entzündet es sich und brennt mit einer rothen Flamme. Von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nur langsam und erst mit Hülfe der Wärme unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Die Auflösungen sind tief und schön roth.

Das Atomgewicht des Kobalts kommt mit dem des Nickels so nahe überein, dass die Abweichung vielleicht nur auf einem Beobachtungsfehler beruht. Sein Atom wiegt 368,991 und wird mit Co bezeichnet.

Kobaltoxyde. Das Kobalt scheint 3 Oxydationsstufen zu haben.

1. *Kobaltoxyd.* Es wird erhalten, sowohl wenn Kobalt

in offener Luft stark geglüht, als auch wenn es in Salpetersäure oder heisser Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung durch kohlensaures Alkali gefällt wird. Das durch Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene Oxyd ist aschgrau, und das durch Verbrennen des Metalls bereitete blau oder blaugrau. Durch kaustisches Kali aus seiner Auflösung in Säuren niedergeschlagen, ist es von schöner blauer Farbe, und wenn der Niederschlag eine Weile gekocht wird, so wird es nach und nach violett und bisweilen schmuzigroth. Nach Proust's Untersuchung ist dieser schmuzigrothe Niederschlag das *Kobaltoxydhydrat;* es giebt, wenn es in einer Retorte geglüht wird, Wasser, und lässt das Oxyd mit seiner aschgrauen Farbe zurück.

Das Kobaltoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und ertheilt ihnen eine sehr schöne blaue Farbe, die aber bei Kerzenlicht violett und, bei grosser Verdünnung des Oxyds, selbst röthlich erscheint. Es giebt gewiss wenige färbende Stoffe, die eine solche Intensität besitzen, wie das Kobaltoxyd; die geringste Spur ist hinreichend, das Glas blau zu färben. Bei einem grösseren Zusatz wird es schwarz. Schmilzt man Borax mit Kobaltoxyd zusammen und löst darauf die Glasmasse in einem verschlossenen Gefässe in Wasser auf, so bleibt das Oxyd als eine blaue, voluminöse Masse zurück. Erhitzt man das Oxyd mit Boraxglas auf einem Porzellanscherben, so wird es stärker oxydirt, und man erhält eine schwarze Masse, die, mit Manganoxyd gemischt, in der Emailmalerei als schwarze Farbe benutzt wird. Bei verstärktem Rothglühen wird es wieder zu blauem Glase reducirt.

Mit den Alkalien und vielleicht auch mit den Erden verbindet sich das Kobaltoxyd. In kaustischem Kali wird es im Schmelzen mit blauer Farbe aufgelöst; die Auflösung wird sowohl von Wasser, als auch in freier Luft zersetzt; im ersten Fall wird Oxyd, und im letzteren Superoxyd abgeschieden. Sowohl in kaustischem als auch in kohlensaurem Ammoniak wird das Kobaltoxyd mit rother Farbe aufgelöst. Diese Farbe ist ziemlich schön, wenn das Kobaltoxyd rein war; ist es aber nickelhaltig, so bekommt sie in demselben Grade einen schmuzigen Stich in's Purpurfarbene, der selbst bis in Schwarzbraun übergeht. Aus dieser Auflösung wird das

Oxyd nicht durch kaustisches Kali niedergeschlagen. Es ist wahrscheinlich, dass das Kobaltoxyd, gleich dem Nickeloxyd, auch zu anderen Salzbasen in dem Grade Verwandtschaft habe, dass es daraus durch Ammoniak nicht vollkommen ausgezogen werden kann.

Unter diesen Verbindungen des Kobaltoxyds sind besonders die mit Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd merkwürdig. Wenn *Talkerde* mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, getrocknet und geglüht wird, so erhält sie eine schwache rosenrothe Farbe, die jedoch so ausgezeichnet ist, dass man bei Löthrohrproben die Anwesenheit der Talkerde in Mineralien erkennt, die nicht Metalloxyde oder Thonerde enthalten, wenn das Mineral mit Wasser zum Pulver gerieben und ein Tropfen der Mischung auf die Kohle getröpfelt und eingetrocknet wird, wonach man ein wenig salpetersaures Kobaltoxyd zusetzt, eintrocknet und auf's Neue stark glüht. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mehr oder weniger, aber immer schwach roth, je nachdem sie mehr oder weniger Talkerde enthielt. Lässt sie sich schmelzen, so wird die rothe Farbe noch stärker. Die Verbindung des Kobaltoxyds mit *Thonerde* wird erhalten, wenn ein eisenfreies Thonerdesalz, z. B. römischer Alaun, mit völlig reiner Kobaltauflösung gemischt, mit Alkali niedergeschlagen und der Niederschlag alsdann gut ausgesüsst, getrocknet und stark geglüht wird. Man erhält dann ein schönes blaues Pulver, welches an Reinheit der Farbe mit Ultramarin verglichen werden kann, und welches durch verschiedene Zusätze von Kobalt von einer höheren oder tieferen Farbe erhalten werden kann. Aber zur Vollkommenheit der Farbe ist eine völlige Abwesenheit von Eisen und Nickel nöthig. Man kann es auch erhalten, wenn schon niedergeschlagene Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, eingetrocknet und geglüht wird. Es kann auf die eben angeführte Art zum Erkennen der Thonerde vor dem Löthrohr und zur Entdeckung der Anwesenheit dieser Erde in Mineralien, die keine Metalloxyde enthalten, angewandt werden. Die gebrannte Masse wird davon blau, man muss sich aber hüten, dass sie schmilzt, denn das Geschmolzene wird blau, wenn auch keine Thonerde darin enthalten sein sollte. Diese blaue Farbe, so wie die Anwendung des Kobaltoxyds als Reagens vor dem Löthrohr, wurde

von Gahn entdeckt. Die Farbe kann bei Tageslicht als Ultramarin angewandt werden, aber bei Feuerslicht hat sie, wie alles Kobaltblau, eine violette Farbe. Die Verbindung mit *Zinkoxyd* bekommt man auf gleiche Art, wie die mit Thonerde, wenn man statt des Thonerdesalzes ein eisenfreies Zinksalz nimmt. Die geglühete Verbindung ist schön grün. Sie hat den Namen Rinmann's Grün erhalten, nach Rinmann, welcher sie entdeckte; aber die Schönheit der Farbe entspricht nicht ihrer Kostbarkeit, sie ist daher wenig in Gebrauch gekommen.

Nach der Analyse von Rothoff kommt das Kobaltoxyd in seiner Zusammensetzung mit dem Nickeloxyd so nahe überein, dass man sie wohl als vollkommen gleich zusammengesetzt betrachten kann. 100 Th. Kobalt sind darin mit 27,097 Th. Sauerstoff verbunden, oder es enthält 78,68 Proc. Metall und 21,32 Proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Kobalt und 1 At. Sauerstoff, Co, und sein Atom wiegt 468,991.

2. *Kobaltsuperoxyd.* Man erhält es als Hydrat, wenn frisch gefälltes Kobaltoxyd mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron digerirt wird. Nach dem Trocknen ist es eine zusammengebackene, schwarze Masse, die glasigen Bruch hat und ein umbrabraunes Pulver giebt. Das Wasser kann bei gelinder Hitze ausgetrieben werden, ohne dass das Superoxyd oder sein Pulver das Ansehen verändert. Es findet sich zuweilen als Mineral, als sogenannte Kobaltschwärze. Beim Glühen wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Wasser zersetzt, und hinterlässt, nach Hess, die folgende Verbindung von Oxyd und Superoxyd; bei starker Glühhitze wird es zu Oxyd. Es wird nur von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, indem es, unter Entwickelung von Chlorgas, in Kobaltchlorür verwandelt wird. Digerirt man Kobaltsuperoxyd mit kaustischem Ammoniak, so löst es sich auf, indem Ammoniak zersetzt und Stickgas entwickelt wird. Schmilzt man Kobaltoxyd längere Zeit bei gelinder Hitze mit Kalihydrat, lässt die Masse langsam erkalten, und zieht sie alsdann mit Wasser aus, so erhält man, nach Becquerel's Angabe, das Superoxyd in quadratischen Tafeln krystallisirt. — Nach Rothoff's Analyse ist im Kobaltsuperoxyd das Metall mit 1½mal so viel Sauerstoff als im Oxyd verbunden, oder es enthält 28,90 Proc. Sauerstoff und 71,10 Proc. Kobalt. Es

besteht aus 2 At. Kobalt und 3 At. Sauerstoff, Ċo, und sein Atom wiegt 1037,983. Sein Hydrat soll, nach Hess, aus 1 At. Oxyd und 2 At. Wasser bestehen, ĊoḢ².

Derselbe Chemiker hat gefunden, dass, wenn das Kobaltsuperoxyd einer gelinden Glühhitze ausgesetzt, oder, wenn salpetersaures Kobaltoxyd so lange in brauner Glühhitze gehalten wird, als man noch den Geruch von salpetriger Säure bemerkt, oder endlich wenn Kobaltoxyd bei derselben Hitze einem Strom von reinem Sauerstoffgas ausgesetzt wird, ein Kobaltsuperoxyd entsteht, welches nicht mehr als 26,56 Proc. Sauerstoff enthält. Es ist schwarz und giebt ein schwarzes Pulver, welches jedoch etwas in's Graue zieht. Diese Oxydationsstufe ist von derselben Natur, wie die Mennige, sie besteht nämlich aus einer Verbindung von 1 Atom Kobaltoxyd mit 1 At. Kobaltsuperoxyd, Ċo Ċ̈o. Auch diese Oxyde sind, wie die von Blei, in noch anderen Verhältnissen verbindbar. Eine Verbindung der Art, die jedoch hinsichtlich der Proportionen ihrer Zusammensetzung nicht näher untersucht ist, entsteht, wenn frisch gefälltes Kobaltoxyd in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt wird; es färbt sich dabei allmählig schmuziggrün und behält auch diese Farbe nach dem Trocknen, wenn es vorher nicht erhitzt ward. Das blaue Oxyd erleidet diese Veränderung schneller, als das Hydrat, welches durch rasches Trocknen meist unverändert erhalten werden kann, und nach dem Trocknen ganz unverändert bleibt. Dasselbe grüne Oxyd wird erhalten, wenn man in kaltes lufthaltiges Wasser, zu welchem man etwas kaustisches Kali gemischt hat, eine Kobaltlösung giesst; aber es entsteht nicht, wenn das Wasser vorher durch Kochen von Luft befreit worden ist; es scheidet sich alsdann nur blaues Oxyd aus. Proust bewies zuerst, dass jener Niederschlag eine Verbindung von Oxyd mit Superoxyd enthalten müsse, da er von Essig mit Hinterlassung von Superoxyd aufgelöst wird.

3. *Kobaltsäure.* Wenn ein Kobaltsalz in verschlossenen Gefässen mit kaustischem Ammoniak übergossen wird, so löst sich ein Theil des Oxyds im Ammoniak auf, und ein anderer Theil wird als ein blaues Pulver zurückgelassen. Die Auflösung enthält ein Doppelsalz des Oxyds. Kommt aber die Luft hinzu, so löst sich das Oxyd nach und nach

auf, indem es sich höher oxydirt, und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Bedient man sich dazu des salpetersauren Kobaltoxyds, so kann man ein krystallisirtes ammoniakalisches Salz bekommen, welches eine Verbindung von salpetersaurem mit kobaltsaurem Ammoniak zu sein scheint. Bis jetzt ist die Kobaltsäure nicht weiter bekannt; wir verdanken L. Gmelin's Beobachtungen das Wenige, was wir davon wissen, obwohl schon im Jahre 1797 Brugnatelli fälschlich glaubte, diese Säure entdeckt zu haben, und Fiedler im Jahre 1801 bestimmt die eben erwähnte Verbindung mit Salpetersäure und Ammoniak als Kobaltsäure enthaltend angab. Auch Pfaff hatte zu beweisen versucht, dass das Kobaltoxyd in der ammoniakalischen Auflösung sich höher oxydire. Durch Schmelzen von Kobaltoxyd mit einem Gemenge von Kalihydrat und chlorsaurem Kali entsteht kein kobaltsaures Kali. Nach Gmelin's Vermuthung enthält diese Säure doppelt so viel Sauerstoff als das Oxyd, sie würde also aus 1 At. Kobalt und 2 At. Sauerstoff bestehen, Co, und ihr Atom 568,991 wiegen.

Schwefelkobalt. Mit dem Schwefel vereinigt sich das Kobalt unter Feuererscheinung, und das dabei entstehende *Sulfuret* geräth durch die entwickelte Hitze in Fluss. Es ist graugelb, metallischglänzend und krystallinisch. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Kobaltoxyd mit Schwefel oder mit Schwefel und Alkali geglüht wird. Im letzteren Falle hat es ein graphitähnliches Ansehen. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelkobalt, wenn ein neutrales Kobaltsalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, wobei die Fällung fortfährt, bis das Salz einen gewissen Ueberschuss von Säure erhält. Wenn man daher freie Säure zusetzt, wird nichts vom Kobalt niedergeschlagen, und man scheidet es auf diese Art von Metallen ab, die von Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen niedergeschlagen werden. Aus essigsaurem Kobaltoxyd wird der grösste Theil des Metallgehalts niedergeschlagen, wenn die Auflösung verdünnt ist. Man erhält es auch, wenn Kobaltsalze mit einem Sulfhydrat vermischt werden, wobei ein schwarzer Niederschlag sich bildet, welcher im Fällungsmittel nicht aufgelöst wird. Durch Digestion mit Kalihydrat giebt das Kobaltsulfuret eine braune Auflösung. Es besteht aus 64,72 Proc. Kobalt

und 35,28 Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen 54,51 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 1 Atom Kobalt und 1 At. Schwefel, $\dot{C}o$, und sein Atom wiegt 570,156.

Arfvedson hat gefunden, dass, wenn Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Kobaltoxyd geleitet wird, dieses Salz sich zersetzt; es entstehen schwefligsaures Gas und Wasser, und die geglühete Masse hinterlässt eine Verbindung von Kobaltoxyd und Schwefelkobalt, auf welche das Wasserstoffgas nicht weiter einwirkt. Das Kobalt ist in diesem Oxydsulfuret zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Säuren lösen das Kobaltoxyd daraus mit Hinterlassung des Schwefelkobalts auf, welches nur von starker Chlorwasserstoffsäure und zwar langsam angegriffen wird.

2. *Kobaltsesquisulfuret.* Als über dieses Oxydsulfuret Schwefelwasserstoff geleitet wurde, entstand eine höhere Schwefelungsstufe des Kobalts, welche nicht ganz 1½mal so viel Schwefel als die gewöhnliche enthielt, und die nicht weiter untersucht ist. Wahrscheinlich besteht sie aus 1 Atom Sulfuret und 1 Atom Sesquisulfuret, $\dot{C}o\cdot\dddot{C}o$, analog dem oben erwähnten Oxyd. Ein wirkliches Sesquisulfuret erhält man, wenn das Superoxydhydrat bei gelinder, nicht zum Glühen gehender Hitze einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird. Es hat eine dunkelgraue Farbe. Es kommt als Mineral vor, und besteht aus 2 Atomen Kobalt und 3 At. Schwefel, $\dddot{C}o$, sein Atom wiegt 1341,748, und es enthält 55 Proc. Kobalt und 45 Proc. Schwefel.

3. *Kobaltbisulfuret.* Das Kobalt nimmt, nach Setterberg's Versuchen, noch mehr Schwefel auf, wenn kohlensaures Kobaltoxyd mit seinem 1½fachen Gewicht Schwefel genau vermischt und in einer Glasretorte langsam erhitzt wird, wobei sich kohlensaures und schwefligsaures Gas und Wasser entwickeln. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als noch Schwefel abdestillirt, aber mit der Vorsicht, dass die Hitze nie bis zum Glühen geht, wodurch die Verbindung zersetzt wird. Dieses so erhaltene Schwefelkobalt ist ein schwarzes, völlig glanzloses Pulver. Von Säuren wird es nicht angegriffen, mit Ausnahme der Salpetersäure und des Königswassers; auch wird es nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Wenn Chlorwasserstoffsäure oder Kalilauge etwas daraus

ausziehen, so rührt dieses von einer Einmengung von Sulfuret her. Wird das Sesquisulfuret mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird ein Theil davon mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst und es bleibt das Bisulfuret zurück. Wird es, so frisch gebildet, wohl mit Wasser ausgewaschen, und dann getrocknet, so wird es, wie das Schwefelplatin, während des Trocknens sauer, indem es sich theilweise in Schwefelsäure und schwefelsaures Kobaltoxyd verwandelt. Es besteht, nach Setterberg's Analyse, aus 47,847 Proc. Kobalt und 52,153 Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen darin 109 Th. Schwefel auf, d. h. doppelt so viel als in dem Sulfuret. Es besteht aus 1 Atom Kobalt und 2 At. Schwefel, $\ddot{C}o$, und sein Atom wiegt 771,321.

Phosphorkobalt wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es ist leichtflüssig, blauweiss, spröde und läuft in der Luft an. Es soll 0,06 Phosphor enthalten. Nach H. Rose's Versuchen erhält man bestimmte Verbindungen, wenn Chlorkobalt in Phosphorwasserstoffgas, oder basisches phosphorsaures Kobaltoxyd in Wasserstoffgas erhitzt wird. Beide bestehen aus Co^3P^2, haben aber dieselben Verschiedenheiten, wie die entsprechenden Nickel-Verbindungen.

Kobaltlegirungen. *Selen* verbindet sich mit Kobalt unter Feuererscheinung und schmilzt zu einer dunkelgrauen, metallischglänzenden, im Bruch blätterigen Masse.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Kobalt leicht. Arsenikkobalt bildet das häufigste Kobalterz, den Speiskobalt. Derselbe ist theils derb, theils krystallisirt in zinnweissen Würfeln und deren Abänderungen. Er ist $CoAs^2$ und zuweilen auch $CoAs^3$, und enthält gegen 74 Procent Arsenik. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen giebt er ein Sublimat von metallischem Arsenik und hinterlässt ein niedrigeres Arsenikkobalt, welches zu einer weissen, spröden, durchaus nicht magnetischen Masse schmilzt. — Der Glanzkobalt, ein in röthlichsilberweissen, stark glänzenden, ebenfalls zum regulären System gehörenden Krystallen vorkommendes Mineral, besteht aus Kobalt, Arsenik und Schwefel in solchen Proportionen, dass sie ein Atom von jedem ausmachen, und wahrscheinlich nach der Formel $CoS^2 + CoAs^2$ mit einander verbunden sind. In 100 Theilen enthält er 35,48 Kobalt, 45,19 Arsenik und 19,33 Schwefel. In dem

natürlich vorkommenden Arsenikkobalt ist das Kobalt mehr oder weniger durch Eisen oder Nickel ersetzt. Besonders vermindert das Nickel den Werth der Kobalterze. Da es im Tunaberger Glanzkobalt fast gänzlich fehlt, so wird dieses Erz allen übrigen Kobalterzen vorgezogen.

Mit *Antimon* giebt Kobalt eine spröde Legirung.

Die Verbindungen des Kobalts mit den edlen Metallen habe ich schon angeführt. Mit *Quecksilber* kann es nicht unmittelbar verbunden werden, und man kennt kein Kobaltamalgam.

Mit *Zink* verbindet es sich sehr schwer; einige Chemiker behaupten, dass sich beide Metalle nicht verbinden können.

Mit *Zinn* giebt es eine blauweisse, etwas geschmeidige Mischung.

Mit *Wismuth* hat man es nicht verbinden können. Auch mit *Blei* verbindet es sich schwer, und beide Metalle liegen nach dem Zusammenschmelzen abgesondert in zwei verschiedenen Lagen, welche jedoch eine kleine Beimischung von einander enthalten. Gmelin giebt an, dass er sie in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen habe, dadurch, dass er Scheiben von Blei in einen Tiegel legte, diese mit Kobalt und dann mit Kohlen bestreute. Die Mischungen besitzen die Charaktere des vorwaltenden Metalls, obgleich sie immer wenig geschmeidig und härter als Blei sind.

Die einzige, aber bedeutende Anwendung des Kobalts beruht auf der blaufärbenden Eigenschaft seines Oxyds. Es ist eine der wichtigsten Farben für die Malerei auf Porzellan und Email, es dient zur Darstellung des schönen Kobaltblaus für die Oelmalerei, und zur Darstellung des blauen Glases. Das meiste Kobalt aber wird zur Fabrikation der Smalte gebraucht, einer blauen Farbe, die zum Bläuen der Stärke für die Wäsche, zum Bläuen des Papiers, zur Stubenmalerei etc. dient. Die Smalte ist ein durch geröstetes Kobalterz (Kobaltoxyd) blau gefärbtes, gewöhnliches Glas, welches zuerst fein gepocht, alsdann auf Mühlen zwischen Granitsteinen fein gemahlen und nachher geschlämmt wird. Es giebt davon sehr viele Nüancen, die nach besonderen Zeichen sortirt werden. Papier, dem durch Smalte die gelbliche Farbe benommen ist, pflegt beim Schreiben die Federn bald stumpf zu

machen, und beim Verglimmen einen Arsenikgeruch zu verbreiten. Auch die Kobalterze selbst sind Handelswaare, so wie auch ein mit Wasser angefeuchtetes und in Fässer eingestampftes Gemenge von geröstetem Kobalterz und Sand, welches Zaffer heisst.

18. Eisen. (*Ferrum.*)

Das Eisen ist das merkwürdigste Metall; es ist von Alters her bekannt, und durch seine so mannigfaltige Anwendung ist es eine Bedingung für das Fortschreiten und die Höhe der Kultur der Nationen geworden. Es ist in der ganzen Natur verbreitet, man findet es selbst im Thier- und im Pflanzenreich, und es giebt wenige Mineralien, die nicht mehr oder weniger davon enthalten.

Selten findet sich das Eisen gediegen; im Allgemeinen ist alles gediegene Eisen, welches gefunden wird, meteorischen Ursprungs; theils macht es die ganze Substanz solcher aus der Atmosphäre heruntergefallenen Massen aus, theils ist es in kleineren Theilchen in den eigentlich sogenannten Meteorsteinen eingesprengt enthalten. Bei Canaan in den nordamerikanischen Freistaaten soll man indessen einen zwei Zoll breiten Gang von gediegenem Eisen in Chloritschiefer gefunden haben. Es soll mit Graphitblättern durchsetzt und auf beiden Seiten auch mit solchen eingefasst sein. Sein spec. Gewicht variirt angeblich zwischen 5,95 und 6,71. Beim Auflösen hinterlässt es 0,06 bis 0,07 Graphit; es enthält Quarz eingesprengt, scheint aber sonst kein Metall zu enthalten. Dass gediegenes Eisen mit dem Platin am Ural vorkomme, habe ich schon beim Platin angeführt.

Das meiste Eisen findet sich im oxydirten Zustande; zum Theil findet es sich auch in Verbindung mit Schwefel. Diejenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in einer solchen Form enthalten, dass es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereinigt werden kann, werden Eisenerze genannt; diese sind von vielen verschiedenen Gattungen, und das aus ihnen erhaltene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr oder weniger frei sind von anderen Metallen, von Schwefel und von Phosphor. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Von der Art sind im Allgemeinen die Ei-

senerze, welche in Schweden zur Eisengewinnung angewandt werden; sie sind:

1. Magneteisenstein, der theils magnetisch (attractorisch) ist, theils vom Magnet angezogen wird (retractorisch). Diese Eisenerze sind schwarzgrau, halb metallisch glänzend, und geben, wenn sie gerieben werden, ein schwarzes Pulver, welches dem Magnete folgt. Sie sind nicht, wie man früher glaubte, Eisenoxydul, sondern eine chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, worin die Menge des letzteren vorwaltet. Sie werden mit einer dunkelrothgelben, etwas in's Grüne spielenden Farbe in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

2. Eisenglanz, theils in glänzenden, harten, stahlgrauen, krystallinischen Stücken, theils in Schuppen, die beim Zerreiben ein rothes Pulver geben. Er besteht der Hauptsache nach aus blossem Eisenoxyd, ist jedoch selten so völlig frei von Eisenoxydul, dass er nicht einige Wirkung auf die Magnetnadel äusserte.

Die vorzugsweise in anderen Ländern vorkommenden, zum Eisenschmelzen angewendeten Eisenerze sind:

1. Der Rotheisenstein, eine weniger dichte Varietät des Eisenoxyds, von rother oder bräunlich-rother Farbe, theils zerreiblich und abfärbend, oder dichter in nierenförmigen Massen von concentrisch-faserigem Gefüge (Blutstein).

2. Der Brauneisenstein; er ist Eisenoxydhydrat. Die reineren Arten bilden häufig nierenförmige Massen von brauner Farbe und faserigem Gefüge, oder derbe, braune Massen von glänzendem, glatten Bruch. Gewöhnlich ist das Eisenoxydhydrat mehr oder weniger mit Thon gemengt, und solche Erze werden dann braune und gelbe Thoneisensteine genannt.

3. Der Raseneisenstein (Sumpf-, Morast-, Wiesenerz), welcher sich auf Lagern im aufgeschwemmten Lande, in Gestalt derber, löcheriger, gelber oder bräunlichgelber Massen findet, ist ein durch mehrere fremde Beimengungen, namentlich durch phosphorsaures Eisenoxyd, verunreinigtes Eisenoxydhydrat.

4. Der Spatheisenstein, ein auf Gängen vorkommendes, krystallinisches Eisenerz von gelblich-weisser oder bräunlicher Farbe, besteht aus kohlensaurem Eisenoxydul.

5. Innige Gemenge von kohlensaurem und kieselsaurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Thon bilden in den jüngeren Gebirgsformationen, namentlich in der Steinkohlenformation, grosse Lager eines Eisenerzes, welches das Material zu der bedeutendsten Eisengewinnung in mehreren Ländern, namentlich den ungeheuren Eisenproduktionen in England, liefert. Aber alles dieses aus den Erzen der jüngeren Formationen gewonnene Eisen ist von einer geringeren Qualität, als das aus den Erzen der Urformation, die Schweden, Norwegen und Russland vorzugsweise angehören, und wesshalb das in diesen Ländern erzeugte Eisen allem übrigen vorgezogen wird. — Auch vulkanische Gegenden liefern ein Eisenerz, welches in Menge ein gutes Eisen giebt. Es bildet einen schwarzen Sand, welcher aus titansaurem Eisenoxydul besteht, aber welcher nur auf einigen wenigen Stellen in einer solchen Menge vorkommt, dass man denselben zur Gewinnung des Eisens benutzt.

Das Eisen wird aus seinen Erzen folgendermaassen erhalten: Die Erze werden geröstet, und dann verschiedene dieser Erze mit einander gemengt, je nachdem man durch Erfahrung gefunden hat, dass ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen giebt; diese Gattirung der Erze ist oft von äusserster Wichtigkeit, sowohl hinsichtlich der Güte des Produkts, als hinsichtlich der Menge, welche man davon in einer bestimmten Zeit aus den vorhandenen Materialien erhalten kann. Um die Eisenerze mit einander gehörig mengen zu können, wäre eine einigermaassen richtige Kenntniss der Zusammensetzung der angewandten Eisenerze sowohl, als der Bestandtheile ihrer Gangart nöthig. Bisher hat jedoch dieser Gegenstand die Aufmerksamkeit der Gelehrten selten auf sich gezogen, obgleich das Eisenhüttenwesen ohne Zweifel dabei sehr viel gewonnen haben würde, wenn man den eisenführenden Mineralien dieselben genauen analytischen Untersuchungen gewidmet hätte, welche oft die Neugierde auf den grössten Theil der anderen Fossilien gerichtet hat. Da das ökonomische Interesse selten die Unternehmungen des eigentlichen Gelehrten leitet, weil er selten daran Theil nimmt, so hat man wohl für diesen Gegenstand wenig von ihm zu erwarten; aber wir haben Ursache zu hoffen, dass geschickte Hüttenleute es der Mühe werth finden

finden werden, etwas von ihrer Zeit auf diese Untersuchungen zu verwenden.

Zu den gattirten Erzen setzt man Kalkstein, theils in der Absicht, ein Flussmittel zu erhalten, d. i. um die fremden Mineralstoffe, welche sich im Eisenerz befinden und die Vereinigung des reducirten Eisens verhindern würden, zu verglasen und damit die Schlacke zu bilden, theils um verschiedene fremde Stoffe abzuscheiden, die dem ausgeschmolzenen Eisen schlechte Eigenschaften geben können. Ein solches Gemenge wird nach dem hüttenmännischen Kunstausdruck Beschickung genannt; sie wird in einen Hohofen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein grosser Schmelzofen, welcher in seiner innern Form die Figur zweier über einander umgestürzter Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. In dem untern Raum des Ofens, dem sogenannten Gestelle, geht die eigentliche Schmelzung vor sich, und hier sammelt sich das geschmolzene Metall und die Schlacke an. Im Boden dieses Heerdes ist an der Seite eine Oeffnung, durch welche das geschmolzene Eisen ausfliessen kann, und welche während des Schmelzens mit Sand verstopft ist. Etwas über diesem Heerde befindet sich auf der entgegengesetzten Seite eine andere Oeffnung, durch welche die Düsen des Gebläses die Luft einführen. Der Hohofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die gehörige Temperatur erhalten hat, wird die Beschickung schichtweise mit Kohlen eingelegt, worauf das Gebläse in stetem Gange gehalten wird. In dem Maasse, als die Kohlen niedergebrannt werden, senkt sich die Masse; man ersetzt von oben das Niedergesunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf diese Art fährt man gewöhnlich in den schwedischen Bergdistricten von Weihnachten bis in den Sommer fort, während welcher Zeit ein jeder solcher Hohofen Tag und Nacht in beständigem Gange ist. Um diesen Prozess in einem ununterbrochen vortheilhaften Gange zu halten, braucht man mehr Erfahrung als theoretische Kenntnisse, durch welche man bis jetzt nichts hat *a priori* bestimmen können. Schon in dem oberen Theile des Ofens, wo die Beschickung noch lange nicht schmilzt, beginnt die Reduction durch die Einwirkung des Kohlenoxydgases. Erst tiefer unten schmilzt das reducirte Eisen und verbindet sich dabei mit Kohlenstoff.

In dieser hohen Temperatur werden aber durch die Kohle zugleich noch andere, in den Erzen enthaltene Substanzen reducirt, namentlich Schwefel, Phosphor, Kiesel, Magnesium, Mangan etc., welche ebenfalls vom Eisen aufgenommen werden. Durch den Kohlenstoffgehalt wird das Eisen viel leichtflüssiger, als es im reinen Zustande ist, aber es verliert dadurch seine Geschmeidigkeit. Die Kalkerde und die erdigen Fossilien, welche die Gangart des Eisenerzes bilden, schmelzen zu einem unklaren Glase, der sogenannten Schlacke, die dem fliessenden Eisen zum Boden des Ofens folgt, wo beide in zwei Schichten sich sammeln, von welchen die Schlacke die obere bildet und das unterliegende geschmolzene Eisen gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die Schlacke bringt dabei Verbindungen hervor, welche denjenigen, die man im Mineralreich findet, in solchem Grade ähnlich sind, dass man sich nicht der Muthmaassung enthalten kann, dass auch diese letzteren durch einen Schmelzprozess entstanden sein müssen. Die Verbindungen, welche in der Hohofenschlacke am gewöhnlichsten krystallisirt vorkommen, sind, nach Mitscherlich's Versuchen, Bisilicate*) von Kalkerde und Talkerde, bisweilen mit einer Spur von Bisilicat des Eisenoxyduls, welche vollkommen die Krystallisation des Pyroxens annehmen. Je besser und vollständiger die Reduction im Hohofen vor sich geht, desto weniger eisenhaltig wird die Schlacke, und es ist wahrscheinlich, dass, mit der Zeit, wenn die Natur der Schlacken besser studirt wird, es mehr als bisher vom Hüttenmeister abhängt, durch Veränderung der Beschickung, auf eine bestimmte und sichere Art das vortheilhafteste Resultat der Operation hervorzubringen. Die Schlacke sammelt sich in weit grösserer Menge als das reducirte Eisen an, und muss deswegen von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Raum am Boden des Ofens füllt, wird die mit Sand verstopfte Oeffnung durchstossen und das Eisen abgelassen, indem man es in Rinnen fliessen lässt, die in den Sand der Hüttensohle geformt sind und worin es

*) Unter Bisilicat verstehe ich ein kieselsaures Salz, worin der Sauerstoff der Kieselsäure 2mal so gross als in der Basis ist.

zu sogenannten Flossen oder Gänzen erstarrt. Es wird nun Guss- oder Roheisen genannt.

Das Roheisen ist ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmasse ein mit Kohlenstoff verbundenes Eisen ist; dieser Kohlenstoffgehalt ist sehr verschieden, und von ihm hängt das verschiedene Ansehen und Verhalten des Roheisens ab. Um dieses Eisen geschmeidig zu machen, ist es nöthig, die Kohle und alle fremden Metalle, die es enthalten kann, durch Verbrennen zu entfernen. Dieses geschieht in eigenen Oefen, wo das Roheisen unter einer Bedeckung von Kohle und Frischschlacke, unter gleichzeitiger Einwirkung der Gebläseluft, umgeschmolzen wird. Unter Frischschlacke versteht man die Schlacke, welche durch das Verbrennen des Eisens bei dieser Operation gebildet wird, indem sich die in der Asche der verbrannten Kohlen befindliche Kieselsäure mit dem Eisenoxydul zu einem leichtflüssigen Silicat verbindet, in welchem die Kieselsäure und das Eisenoxydul entweder eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten, oder worin das Eisenoxydul mehr als die Kieselsäure enthält. Das Eisen oxydirt sich dann mit der Kohle zugleich, und wird dabei durchgearbeitet, wobei die Schlacke mit dem flüssigen Eisen gemengt wird. Wenn alsdann die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, wird der Kohlenstoff des Roheisens, auf Kosten des in der mechanisch eingemischten Schlacke befindlichen Sauerstoffs, in Kohlenoxydgas verwandelt, und die geschmolzene Masse geräth gleichsam in's Kochen, wobei die aufsteigenden Blasen an der Oberfläche des Eisens verbrennen, und dieses dadurch mit leuchtenden Flammen bedeckt wird. Hierbei wird die Eisenmasse minder flüssig, breiartig, und erstarrt endlich, wenn der grösste Theil des Kohlenstoffs verbrannt ist und das Eisen allein zurückbleibt. Man nennt diese Operation das Frischen, und der erstarrte Eisenklumpen bekommt den Namen gefrischtes Eisen. In Schweden nennt man diese Methode, geschmeidiges Eisen zu erhalten, die deutsche Frischschmiede.

Eine andere Methode, den Kohlenstoff des Roheisens zu verbrennen, macht die sogenannte Wallonenschmiede aus, deren man sich auf den in einem Theil der Provinz Upland gelegenen Eisenhütten bedient, welche das Eisen aus Erzen der Eisengrube von Dannemora gewinnen. Hierbei werden

geringere Quantitäten von Eisen auf einmal niedergeschmolzen, die Kohle verbrennt auf Kosten der Luft, wobei der Aufwand von Kohle und das Verbrennen des Eisens grösser wird; aber das Eisen ist der mechanischen Beimengung von Schlacke und fremden Körpern weniger ausgesetzt und wird dichter.

Das gefrischte Eisen wird aus dem Heerde genommen und unter grossen, durch Wasser getriebenen Hämmern ausgeschmiedet. Bei einem jeden Hammerschlage wird eine grosse Menge der in der Masse mechanisch eingemengten Schlacke ausgepresst, auf deren Kosten die Kohle des Gusseisens verbrannt worden ist. Sobald die metallischen Theile durch diese Arbeit hinlänglich an einander haften und die Schlacke völlig ausgepresst worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmiedet, und bekommt in diesem Zustande den Namen Stabeisen. So kommt das geschmeidige Eisen im Handel vor.

Diess ist die in Schweden gebräuchliche Methode der Stabeisen-Fabrikation. Der Umstand, dass man in England keine Holzkohlen hat, sondern Steinkohlen anwenden muss, deren fremde Beimischungen, besonders ihr Schwefelgehalt, ein untaugliches Eisen erzeugen würden, wenn beim Frischen die Kohlen mit dem Eisen in Berührung kämen, gab zur Erfindung eines anderen Frischverfahrens Anlass, welches gegenwärtig nicht allein allgemein in England, sondern auch in anderen Ländern mit grossem Vortheil angewendet wird. Dieses Verfahren, nach seinem Erfinder Cort's Puddling's Prozess (das Puddeln) genannt, besteht darin, dass das Roheisen, nachdem es durch vorläufiges Umschmelzen von einem Theil des Kohlenstoffgehalts befreit ist, in einem Flammofen durch Flammfeuer in halbgeschmolzenen, breiartigen Zustand gebracht und, wie bei dem gewöhnlichen Frischen, so lange mit Brechstangen gewendet, zertheilt und durchgearbeitet wird, bis es gefrischt ist, d. h. bis fast der ganze Gehalt an Kohlenstoff und fremden Beimischungen oxydirt ist. Das zuletzt in einzelne Klumpen zusammengearbeitete gefrischte Eisen wird unter einem schweren Hammer zu viereckigen Stücken zusammengeschlagen und diese alsdann weissglühend zwischen grossen, gefurchten Walzen zu Stäben ausgereckt. Diese Stäbe werden wieder in kleinere zerschnitten,

diese auf einander geschweisst und wieder zu einem Stab ausgewalzt, und auf diese Weise ein gleichförmiges Eisen erhalten. Dieses Verfahren, wiewohl damit ein bedeutenderer Abgang an Eisen durch Verbrennen verbunden zu sein scheint, hat doch vor dem gewöhnlichen Frischen den Vorzug, dass dadurch, bei einem geringeren Aufwand von Brennmaterial, in einer gegebenen Zeit eine ungleich grössere Masse von Stabeisen producirt werden kann.

Man sieht leicht ein, dass das nach der einen oder anderen der hier angeführten Methoden gewonnene Eisen nur annähernd rein sein kann. Das am besten bereitete Stabeisen enthält noch gegen $\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff und ungefähr einen halben Tausendtheil Kiesel. Dieser Kohlenstoffgehalt ist jedoch nicht als ein Fehler anzusehen; das Eisen erhält dadurch, ohne spröde zu werden, eine gewisse Festigkeit, welche, wenn man den Kohlenstoff entfernt, verschwindet und wodurch ein Metall bleibt, welches viel zu biegsam und der Abnutzung zu sehr ausgesetzt ist, um mit gleichem Vortheil, wie das etwas kohlenstoffhaltige Eisen, zu verschiedenen Zwecken angewandt werden zu können. Stabeisen, welches man aus manganhaltigen Erzen bekommt, enthält ausserdem immer eine Portion Mangan, die jedoch keineswegs der Güte des Eisens nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsenik oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen fehlerhafte Eigenschaften, von welchen es sich durch die grösste Sorgfalt bei der Bereitung nicht völlig befreien lässt, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, sondern durch die Affinität der grösseren Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden. Enthält das Eisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer, so bekommt es den Fehler, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt ein solches Eisen rothbrüchig. Wenn es Phosphor enthält, lässt es sich wohl in der Glühhitze behandeln, aber es zerspringt, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird; dieses nennt man kaltbrüchiges Eisen. Man hat gefunden, dass der Zusatz von Kalk und Eisenoxyd bei dem Frischen diese Fehler bedeutend vermindert. Sie rühren gewöhnlich von Schwefel oder Phosphor her, und man hat in späteren Zeiten mit glücklichem Erfolge versucht, durch Mengung verschiedener Erze

schon im Hohofen die schlechte Beschaffenheit solcher schlechten Erze, die übrigens oft zu den reicheren gehören, zu verbessern, und von ihnen ein einigermaassen fehlerfreies Eisen zu erhalten.

Um aus Stabeisen ein völlig reines Eisen darzustellen, muss man Eisenfeile mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts schwarzem Eisenoxydul mengen, das Gemenge in einen hessischen Tiegel legen und mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet und einem 1stündigen, mit Coaks unterhaltenen Gebläsefeuer ausgesetzt wird. Man glaubte lange, dass reines Eisen sich nicht schmelzen lasse; aber abgesehen von den Versuchen, die M'Kenzie und Tiemann angeführt haben, habe ich gut geflossene Könige gesehen, die $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Pfund wogen, welche Herr Broling in seinem Laboratorio geschmolzen hat.

In diesem Zustande der Reinheit hat das Eisen eine silberähnliche weisse Farbe; es ist äusserst zähe und dabei weicher als das gewöhnliche Stabeisen, so, dass es zu mancherlei Zwecken weniger brauchbar wäre als dieses. Es hat einen schuppigen, muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch. Auch kann das Eisen wirklich krystallisiren, und zwar, wie die elektropositiven Metalle im Allgemeinen, in Formen des regulären Systems. In Eisenstäben, die längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt waren, wie z. B. gewisse Verankerungen in den Hohöfen, in denen also die kleinsten Theilchen Zeit hatten, eine regelmässige Lage anzunehmen, findet man nicht selten im Querbruch hervorstehende Theile von würfelförmigen Krystallen, aus denen sich oft beim weiteren Zerschlagen regelmässige Würfel spalten lassen; so fand auch Wöhler in den Höhlungen einer grossen, aus Roheisen gegossenen Walze das Eisen in octaëdrischen Krystallen angeschossen. — Das spec. Gewicht des von Broling geschmolzenen Eisens war 7,8439. Zu einer sehr dünnen Platte ausgewalzt, hatte dasselbe Eisen nur 7,6 spec. Gewicht, und zum vierseitigen Drath von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke ausgezogen, 7,75 spec. Gewicht. Diese Anomalien schienen von einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und des Wassers herzurühren, da das spec. Gewicht in dem Grade abnahm,

als die Oberfläche vergrössert wurde. Indessen war diese durch kaustisches Kali von aller fremden Materie, welche die Adhäsion zwischen Wasser und Metall hindern konnte, vorher gereinigt worden, so, dass die Erscheinung eher von der Ausstreckung, die das Eisen beim Auswalzen erleidet, abzuleiten sein möchte, in der Art, dass die Walze, nachdem sie den zwischen die Cylinder kommenden Theil zuerst zusammengeklemmt hat, ihn nachher der Länge nach um so mehr ausstreckt, je grösseren Widerstand das Nachkommende beim Eintreten zwischen die Walze leistet.

Das gewöhnliche gute Stabeisen hat eine hellgraue Farbe, einen sehnigen und hackigen Bruch, und sein spec. Gewicht ist nach einer Mittelzahl 7,7. Es hat eine bedeutende Zähigkeit, die aber nach der Reinheit der verschiedenen Eisensorten sehr abwechselnd ist. Ein Eisendrath von $\frac{1}{3}$ Linie Dicke erfordert, nach v. Sickingen, zum Zerreissen ein Gewicht von 60 Pfund. Das Eisen erweicht noch unter seinem Schmelzpunkt, und in diesem Zustande kann es zusammengeschmiedet oder geschweisst werden. Diess geschieht auf die Art, dass man die weissglühenden Enden der beiden zusammenzuschweissenden Eisenstücke zuerst mit feinem Sande bestreut, welcher mit dem auf der Oberfläche gebildeten Eisenoxyd zusammenschmilzt, und alsdann zusammenlegt und zusammenhämmert, wobei die vom Sande gebildete Eisenschlacke ausgepresst wird, und nun die reinen metallischen Flächen mit einander in Berührung kommen und zusammenhaften. — Der Schmelzpunkt des Eisens ist, nach Daniell's Registerpyrometer, bei $+1587^{\circ}$, nach der unmittelbaren Ausdehnung des Platins, was, zu Lufthermometergraden berechnet, $+1530^{\circ}$ beträgt.

Vor allen Körpern besitzt das Eisen die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden, und zwar in dem Grade, dass, mit Ausnahme von Nickel und Kobalt, die anderen Metalle, im Vergleiche mit Eisen, als unmagnetisch gelten können. In reinem und kohlefreiem Zustande verliert es schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur seine magnetische Polarität sogleich. Ein geringer Kohlenstoffgehalt fixirt dieselbe für kurze Zeit, und der Kohlenstoffgehalt, wodurch das Eisen zu Stahl wird, trägt dazu bei, die Polarität im Eisen so zu fixiren, dass sie selbst eine ganz starke Hitze aushalten kann.

Im Allgemeinen indessen wird die Polarität durch Rothglühhitze zerstört, besonders wenn die magnetische Achse rechtwinklig gegen den magnetischen Meridian gelegt wird. Allein auch die Verbindungen des Eisens mit verschiedenen anderen Körpern, wie Sauerstoff, Schwefel und Phosphor, haben die Eigenschaft, eine Vertheilung des Magnetismus anzunehmen und zu behalten, so, dass sie wie Magnete wirken. Dabei müssen sie jedoch nicht mit der grössten Menge, die sie von diesen Stoffen aufzunehmen im Stande sind, verbunden sein, in welchem Falle sie gänzlich aufhören, sogar von anderen Magneten angezogen zu werden. Ich habe bei der Lehre vom Magnetismus angeführt, dass natürliche Magnete Eisenerze sind, die Eisenoxydul enthalten.

Die Oxyde des Eisens können sowohl vor dem Löthrohr, als auch dadurch, dass man in einer gläsernen Röhre Wasserstoffgas darüber leitet, mit Leichtigkeit und selbst bei einer nicht sehr hohen Temperatur reducirt werden. Auf diese letztere Art bekommt man das Eisen am reinsten, aber man erhält es dann in Pulverform. Man würde es vielleicht für einen Widerspruch halten, dass das Eisenoxydul auf der einen Seite durch das Glühen des Metalls in Wasserdämpfen gebildet, und auf der anderen von Wasserstoffgas reducirt wird, da beides in derselben Temperatur stattfindet; aber dieses hängt von dem von Berthollet entdeckten Gesetze ab, dass die Wirksamkeit einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, als von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt, wobei also das Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt wird, weil die Produkte der Oxydation oder Reduction immer weggeführt werden und der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegen wirken. Ganz anders würde sich dieses in einem verschlossenen Gefässe verhalten, worin das Gas nicht durch neues Gas ersetzt wird. Da würde die Oxydation oder die Reduction immer partiell sein und aufhören, wenn Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen Seite, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der anderen sich in einem solchen Verhältnisse befänden, dass sie unter sich das Gleichgewicht halten.

Die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas geht

selbst bei einer Temperatur vollständig vor sich, welche noch nicht bis zum Glühen reicht, und die noch nicht den Kochpunkt des Quecksilbers übersteigt. Nimmt man aber das Metall, nachdem es im Wasserstoffgase erkaltet ist, heraus an die Luft, so entzündet es sich und verbrennt. Ich habe erwähnt, dass dieses auch mit Kobalt und Nickel der Fall ist. Diese merkwürdige Erscheinung ist von G. Magnus entdeckt und untersucht worden. Er hat gezeigt, dass die Ursache davon darin liege, dass das Wasserstoffgas, wenn es bei einer so wenig erhöhten Temperatur den Sauerstoff wegnimmt, das Metall mit den offen stehenden Zwischenräumen zurücklasse, die zuvor vom Sauerstoff eingenommen waren; es befindet sich nun in demselben Zustande, wie die Kohle von vegetabilischen Materien, in welchen die Zwischenräume offen stehen, die zuvor von den bei der Verkohlung verflüchtigten Materien eingenommen waren, und es hat nun, so wie diese Kohle, die Eigenschaft, Gase aufzusaugen und in seinen Zwischenräumen zu condensiren, wobei das Metall in diesem höchst fein zertheilten Zustande durch die unbedeutende Temperaturerhöhung entzündet wird. Die Gegenwart des Wasserstoffgases trägt etwas dazu bei, die Erscheinung zu beschleunigen, durch die Disposition nämlich, die ihm vom Metall ertheilt wird, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden; aber es ist nicht die Hauptursache davon; denn als Magnus das Metall nach der Reduction in's Wasser fallen liess, und dieses dann bei gelinder Wärme verdampft wurde, so entzündete sich das Metall, als es trocken zu werden anfing. Dagegen fand er, dass, wenn nach der Reduction das Wasserstoffgas durch Kohlensäuregas ausgetrieben wurde, ehe er das Eisen herausnahm, dieses sich nicht entzündete, weil das Kohlensäuregas in einem weit grösseren Verhältniss als Luft absorbirt wird, und bei Aussetzung des Eisens an die Luft, diese folglich das Kohlensäuregas austreiben musste, welches langsam und mit Erniedrigung der Temperatur vor sich geht. Indess fand Magnus, dass, wenn oxalsaures Eisen bei der gelindesten Hitze, die hierzu erforderlich ist, zersetzt wird, metallisches Eisen und Kohlensäuregas gebildet werden, und dass sich dieses metallische Eisen, nachdem man es in dem dabei gebildeten Gase erkalten gelassen hat, dessen ungeachtet entzündet, so wie es an die

Luft gebracht wird. Aber dieses Eisen muss poröser und feiner zertheilt sein, als dasjenige, welches durch die Reduction des Oxyds erhalten wird, und muss also auch leichter entzündlich sein als letzteres. — Geschieht die Reduction des Metalles bei Glühhitze, so sintert das reducirte Metall zusammen und es verliert das Skelett die mechanische Construction, die zur Hervorbringung dieser Erscheinung nothwendig ist; war aber das Oxyd gleichförmig mit einer geringen Quantität eines Körpers vermischt, welcher dabei nicht erweicht und das Metall also verhindert, zusammen zu sintern, so kann die Reduction bei Glühhitze geschehen, ohne dass das reducirte Metall seine Selbstentzündlichkeit verliert. Vermischt man z. B. die Auflösung vor Ausfällung des Oxydes mit einer geringen Menge Alaun, und fällt dann die Thonerde mit dem Oxyd, so wird das in der Glühhitze reducirte Metall selbstentzündlich, und hierzu sind schon einige Procent Thonerde hinreichend. Die Erscheinung wurde dadurch entdeckt, dass Magnus durch Wasserstoffgas ein mit Thonerde verunreinigtes Kobaltoxyd reducirte, welches sich entzündete, als es an die Luft kam. Es ist hierbei gleichgültig, was für ein fremder Körper es sei, wenn er nur verhindert, dass sich die reducirten Theilchen berühren. Beryllerde ist eben so wirksam, wie Thonerde, und wir haben bei den pyrophorischen Körpern, welche uransaure Erd- und Metallsalze bilden, wenn das Uran darin mit Wasserstoffgas reducirt wird, gesehen, dass Körper von ungleicher Art dieselbe Wirkung thun. Diese Erscheinung findet nur bei Uran, Nickel, Kobalt und Eisen statt, nicht desshalb, als ob sie eine diesen ausschliesslich zukommende Eigenschaft sei, sondern weil sich nur bei diesen die dazu nothwendigen Bedingungen finden, nämlich *a*) die Möglichkeit, bei einer Temperatur reducirt zu werden, welche die kleinsten Theilchen nicht dazu bringen kann, einander näher zu rücken, d. h. zusammen zu sintern, und *b*) eine so kräftige Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie durch geringe Ursache in Wirksamkeit gesetzt werden kann. Ich habe schon erwähnt, dass das Kupfer, bei welchem das erste stattfindet, aber nicht das letztere, unter diesen Umständen sich nicht entzündet, dass es sich aber nach und nach in Oxydul verwandelt.

In feuchter Luft wird das Eisen leicht oxydirt und rostet;

es kann dagegen bewahrt werden, wenn es mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wollenen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Metalls trocken erscheint. Hierdurch wird das Eisen mit einer dünnen Schicht von trocknendem Oel überzogen, welches die Oxydation verhindert. Ausserdem haben alkalische Flüssigkeiten ein höchst merkwürdiges Vermögen, die Oxydation des Eisens auf nassem Wege zu verhindern, und zwar in dem Grade, dass man polirte eiserne Gegenstände in Wasser aufbewahren kann, welches $\frac{1}{500}$ seines Gewichts kohlensaures Kali oder Natron aufgelöst enthält. Hat das Alkali Gelegenheit, sich in zweifach kohlensaures Salz zu verwandeln, so hört diese schützende Kraft auf. Ein ähnliches Vermögen besitzen kaustisches Alkali, Kalkwasser und selbst Boraxlösung. Diese Eigenschaft des Alkali's scheint auf dem Vermögen zu beruhen, das Eisen in Beziehung auf die Flüssigkeit elektronegativ zu halten, in der Art, wie ich weiter unten erwähnen werde. Ferner hat man gefunden, dass Eisen, mit Zink in elektrisch leitende Verbindung gesetzt, ebenfalls ziemlich gut, jedoch bei Weitem nicht so wie in einer alkalischen Flüssigkeit, vor Rost geschützt wird. In trockner Luft oxydirt sich das Eisen nicht, um so rascher aber in feuchter und besonders bei Gegenwart von vieler Kohlensäure. Es entsteht hierdurch der sogenannte Rost, welcher ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxydhydrat ist. Das Eisen oxydirt sich dabei nicht bloss auf Kosten der Luft, sondern zugleich wird auch Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich im Entstehungszustande mit Stickstoff aus der Luft zu Ammoniak verbindet. In dieser Reaction besteht zwar nicht hauptsächlich die Oxydations-Erscheinung, sie findet aber doch stets so unverkennbar statt, dass ein schwach geröthetes Lackmuspapier, welches man in eine verkorkte Flasche aufgehängt hat, auf deren Boden sich mit Wasser angefeuchtete Eisenfeilspäne befinden, nach wenigen Stunden gebläut wird. Ein Theil des sich bildenden Ammoniaks verbindet sich mit dem Eisenoxyd, und so enthält auch sonderbarer Weise alles mineralisch vorkommende Eisenoxyd, sowohl das aus den Urgebirgen, als das aus jüngeren Formationen, Spuren von Ammoniak, welches in Destillationsgefässen ausgetrieben wer-

den kann. Diese Verhältnisse sind zuerst von Chevallier beobachtet worden.

Bei höherer Temperatur oxydirt sich das Eisen auch in trockner Luft; in der Rothglühhitze bedeckt es sich mit einer schwarzen oxydirten Rinde, dem sogenannten Hammerschlag oder Glühspan, und in der Weissglühhitze verbrennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diese Erscheinung zeigt sich weit lebhafter in Sauerstoffgas, und die bei dieser Verbrennung sich entwickelnde Wärme schmelzt das neugebildete Oxyd. Bei Beschreibung des Sauerstoffgases habe ich schon dieser schönen Erscheinung erwähnt. Auch in atmosphärischer Luft kann man dünne Eisendräthe anzünden, z. B. eine Claviersaite von No. 10., indem man sie bis zum Weissglühen in eine Lichtflamme hält, und darauf schnell herausnimmt; sie entzündet sich dann und brennt einige Augenblicke mit derselben Erscheinung, wie ein dickerer Drath in Sauerstoffgas.

Das Eisen wird leicht von Säuren aufgelöst und entwickelt dabei, durch die Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas ist jedoch nicht rein, sondern er führt den im Eisen enthaltenen Kohlenstoff mit sich; es hat davon einen eigenen Geruch, der verschieden ist von dem, welchen das durch Zink oder Zinn entwickelte Wasserstoffgas hat. Von chemisch reinem Eisen entwickelt sich dagegen ein Wasserstoffgas, das, wenigstens dem Geruche nach, nicht von dem unterschieden werden kann, welches man bekommt, wenn Zink, Zinn oder die Radikale der Alkalien in Säuren aufgelöst werden. Die Auflösungen des Eisens sind bläulich, grün, gelb oder roth. Kommt Eisen in Berührung mit einer Flüssigkeit, welche salpetrige Säure enthält, so erleidet es eine Art elektrisch chemischer Veränderung, es löst sich nicht mehr in der Säure auf und bleibt blank darin liegen. Taucht man es z. B. in eine saure Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt es zuerst einen Theil des Silbers nieder, bis sich zugleich ein wenig salpetrige Säure gebildet hat; alsdann ändert sich das Verhalten. Das Silber löst sich wieder mit Heftigkeit auf und das Eisen bleibt blank und unangegriffen liegen. Es schlägt nun eine andere Silberauflösung nicht mehr nieder, eben so wenig eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Indessen dauert

dieser veränderte Zustand nicht lange; bei reinem Eisen geht er sehr schnell vorüber, bei Stahl dagegen erhält er sich länger, z. B. eine Woche lang und darüber. Auch durch einige Minuten langes Eintauchen in kaustisches Ammoniak wird diese Eigenschaft dem Stahl ertheilt. Diese Veränderung verhält sich ganz so, als wäre das Eisen ein elektronegativeres Metall geworden. Bei den Versuchen mit dem elektromagnetischen Multiplicator verhält es sich, so lange dieser Zustand dauert, sowohl gegen Silber als Kupfer negativ. Diese Veränderung besteht bloss auf der Oberfläche; schleift man diese ab, so bekommt die neugebildete Oberfläche die Eigenschaft von gewöhnlichem Eisen, sie überzieht sich z. B. in einer Kupferauflösung sogleich mit Kupfer, und determinirt dann eine Fällung auf dem übrigen, wie auf dem negativeren Metall in einem elektrischen Paar. Diese Veränderung in den elektrischen Eigenschaften ist in der That sehr merkwürdig, und wahrscheinlich von derselben Natur wie diejenige, deren ich im I. Theile erwähnte und die in den Metallen bei Ritter's Ladungssäule entsteht. Schon beim Ammoniak habe ich die Veränderung angeführt, die das Eisen beim Glühen in einem Strom von trocknem Ammoniakgas erleidet; es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, ob sie nicht in einem höheren Grad derselben Art von Erscheinungen ihren Grund hat.

Das Atom des Eisens wiegt 339,205 und wird mit Fe bezeichnet. Sein Doppelatom, Fe, wiegt 678,409.

Eisenoxyde. Ueber die Oxydationsstufen des Eisens und über das quantitative Verhältniss zwischen dem Sauerstoff und dem Metall hat man viel gestritten. Man hat geglaubt, dass es drei Eisenoxyde gebe, ein weisses, ein schwarzes und ein rothes; aber Versuche haben bewiesen, dass wir nur zwei kennen, das schwarze und das rothe, welche beide Salzbasen sind.

1. *Eisenoxydul.* Es ist einer von den Körpern, die am schwierigsten rein und in isolirter Form zu erhalten sind. Es kann durch Niederschlagen aus Eisenoxydulsalzen nicht erhalten werden, weil es während des Waschens und Trocknens auf Kosten der Luft so schnell oxydirt wird, dass sich der grösste Theil davon in Oxyd verwandelt. Am besten soll man es, nach Bucholz's Versuchen, bekommen, wenn

Eisen in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirt wird. Es ist schwarz von Farbe, öfters metallischglänzend, spröde und bei einer sehr hohen Temperatur schmelzbar zur spröden, schwarzen, glänzenden Masse, die nicht im Geringsten glasartig ist. Wie geglühte Thonerde und Zirkonerde u. m. a., löst es sich nach dem Glühen sehr schwer in Säuren auf; aber die Salze, welche es giebt, sind ganz dieselben, wie diejenigen, welche man erhält, wenn metallisches Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas von den Säuren aufgelöst wird. Es wird vom Magnet gezogen und kann selbst magnetisch werden. Es kommt in der Natur nicht rein vor, sondern es ist immer mit einem anderen Körper verbunden. Im Magneteisensteine z. B. ist es mit Eisenoxyd, im magnetischen Eisensande und Titaneisen überhaupt mit Titansäure verbunden. Das Eisenoxydul kann mit Wasser zu einem *Hydrat* verbunden werden, welches man als einen weissen Niederschlag bekommt, wenn ein Oxydulsalz mit kaustischem Alkali niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag wird durch die geringste Einwirkung der Luft grau, darauf grün, dann schwarzblau und endlich gelb. Kocht man ihn in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefässe, so nimmt er in Folge der Abscheidung des Wassers eine schwarze Farbe an, eben so wie es mit verschiedenen anderen Hydraten, z. B. mit dem des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds, geschieht.

Im Eisenoxydul sind 100 Th. Eisen mit 29,48 Sauerstoff verbunden, oder es enthält 77,23 Proc. Metall und 22,77 Proc. Sauerstoff, und besteht aus 1 Atom Eisen und 1 Atom Sauerstoff, Fe, sein Atom wiegt 439,205.

2. *Eisenoxyd.* Es bildet, wie ich schon oben anführte, eines der häufigeren Eisenerze, nämlich den Eisenglanz und den Rotheisenstein. Oft ist es krystallisirt, in Formen des rhomboëdrischen Systems, die völlig mit denen der krystallisirten Thonerde (des Corunds) übereinkommen. In diesem Zustande besitzt es eine schwärzlich graue Farbe und Metallglanz; zu Pulver gerieben aber wird es braunroth. Künstlich erhält man es durch Calcination von Eisenrost, von Eisenvitriol oder von einem salpetersauren Eisensalz in einem Tiegel, bis alle Säure ausgetrieben ist.

Das Eisenoxyd bildet ein ganz unmagnetisches, bräun-

lich rothes Pulver, dessen Farbe aber nach ungleichem Aggregatzustand verschieden ausfällt, wie es auch bei den verschiedenen Arten des natürlich vorkommenden Oxyds der Fall ist. Durch Glühen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd erhält man es von einer sehr schönen rothen Farbe; von schwefelsaurem Eisenoxyd wird es dunkeler, von salpetersaurem Eisen schwarzbraun, und ich habe bei Prozessen im Grossen gebildetes Eisenoxyd gesehen, welches beinahe schwarz war und dessen ungeachtet keine Spur von Eisenoxydul enthielt. Alle diese Farbenspiele finden bei völlig gleicher Zusammensetzung statt; beim Bleioxyd, beim Zinnober u. m. a., haben wir schon ähnliche Beispiele gesehen. In sehr hoher Temperatur wird das Eisenoxyd zersetzt, es entwickelt Sauerstoffgas, und verwandelt sich in eine weiter unten zu beschreibende Verbindung von Oxyd und Oxydul. Diess ist die Ursache, warum das Eisen, bei seiner Verbrennung in Sauerstoffgas, nicht Eisenoxyd bildet. Es ist nicht flüchtig, wiewohl man aus seinem Vorkommen in krystallisirtem Zustande in den Kratern mancher Vulcane vermuthen sollte, es habe sich von unten herauf sublimirt. Mitscherlich hat jedoch gezeigt, dass es in diesen Fällen aus flüchtigem Eisenchlorid gebildet wird, indem dessen Dämpfe durch Wasser in entweichende Chlorwasserstoffsäure und in sublimirendes Eisenoxyd zersetzt werden. Dieselbe Erscheinung hat man zuweilen Gelegenheit in Töpferöfen zu beobachten, worin die Thonwaare mit Kochsalz glasirt wird, wobei sich Natron, und mit dem Eisenoxyd des Thons, Eisenchlorid bildet, welches sich dann auf die erwähnte Art zersetzt. Dieselbe scheinbare Sublimation von krystallisirtem Eisenoxyd kann man ganz im Kleinen beobachten, wenn man in einem bedeckten Tiegel calcinirten Eisenvitriol mit Kochsalz zusammenschmilzt, wobei sich zwischen den Fugen des Tiegels und auf dessen Rändern krystallisirtes Eisenoxyd absetzt.

Das geglühte Oxyd wird von den Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst, aber es löst sich unendlich leichter als das geglühte Oxydul auf. Dessen ungeachtet hat es eine schwächere Verwandtschaft zu den Säuren und wird vom Oxydul niedergeschlagen, wenn dieses in feuchtem Zustande mit Oxydsalzen gemengt wird. Ver-

sucht man, aus einem Oxydsalze das Oxyd mit einem Alkali oder einer Erde niederzuschlagen, so bekommt man es niemals rein; denn wenn die Quantität des Alkali's zu gering ist, so schlägt sich ein basisches Oxydsalz nieder, und wenn es die zur Sättigung der Säure nöthige Quantität übersteigt, so verbindet sich das niedergeschlagene Eisenoxyd mit einem Theil des Ueberschusses. Bedient man sich bei dieser Fällung des Ammoniaks, so kann dieses durch Glühen vertrieben werden. Diese Niederschläge sind dunkelrothbraun, sehr voluminös und schrumpfen im Trocknen zur schwarzen, geborstenen Masse zusammen, die einen glasigen Bruch hat. Sie enthalten immer zugleich eine Portion Wasser, das bei dem Glühen zuerst entweicht. Schlägt man Eisenoxyd aus einem Oxydsalze mit im Ueberschuss zugesetztem kaustischen Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag wohl, trocknet und erhitzt ihn in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen, so entweichen zuerst Wasser und Ammoniak, und darauf, wenn die Temperatur des Oxyds von dunkeler Rothglühhitze zum vollen Glühen überzugehen anfängt, tritt dieselbe Art von Feuererscheinung ein, welche ich schon bei der Zirkonerde und dem Chromoxyd angeführt habe.

Wird das Eisen in einer grösseren Quantität Wasser allmählig oxydirt, so bildet es um sich einen hellpomeranzengelben, leichten Niederschlag, welcher *Eisenoxydhydrat* ist und 14,7 Proc. Wasser enthält. Das Eisenoxyd enthält darin 2mal so viel Sauerstoff als das Wasser, d. h. es besteht dieses Hydrat aus 3 Atomen Wasser und 2 At. Eisenoxyd, $\dot{F}e^2\dot{H}^3$. Es kommt natürlich vor und bildet, wie schon oben erwähnt wurde, eines der Eisenerze, den Brauneisenstein. Die reinen Arten haben ein faserig krystallinisches Gefüge und dunkelbraune Farbe; ihre Oberfläche ist öfters kugelig, glatt und glänzend und von schwarzer Farbe. Ausserdem macht das Eisenoxydhydrat einen Hauptbestandtheil der Thoneisensteine, der Sumpferze, der Ocherarten aus, in denen es theils mit Thon, Kalk, Sand gemengt, theils mit Kieselsäure und gewissen aus Pflanzensubstanzen gebildeten, elektronegativen Körpern verbunden enthalten ist. Ein ähnliches kieselsäurehaltiges, ocherartiges, gelbes Eisenoxydhydrat erhält man, wenn man die Verbindung von Kiesel mit Eisen in Wasser rosten lässt.

Im

Im Eisenoxyd sind 100 Th. Eisen mit 44,21, oder mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff als im Eisenoxydul enthalten. Es besteht aus 1 Doppelatom Eisen und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{F}e$, sein Atom wiegt 978,409, und es enthält 69,34 Proc. Eisen und 30,66 Sauerstoff.

Vom Eisenoxyd macht man mannigfaltige Anwendung. Es wird als Farbe sowohl im Zustande von Hydrat (Ocher), als auch calcinirt angewendet. In Schweden werden damit ganz allgemein die hölzernen Häuser angestrichen, indem es das Holz vor Verwesung bewahrt.

Das natürlich vorkommende, krystallisirte Eisenoxyd ist so hart, dass es am Stahle Funken giebt; man schleift und polirt es (als Blutstein), um damit Gold und Silber zu poliren, und selbst das gebrannte, rothe Oxyd wird, feingerieben und geschlämmt, als Polirpulver angewandt. Zu diesem Zwecke wird es mit den geringsten Kosten aus künstlichem Schwefeleisen bereitet, welches man röstet, bis aller Schwefel oxydirt und verflüchtigt ist; dieses erfordert lange Zeit und gegen das Ende der Operation eine starke Hitze. Nach Faraday bekommt man ein sehr schönes Polirpulver, welches man nicht zu schlämmen braucht, wenn ein Theil gerösteter Eisenvitriol mit 2 bis 3 Theilen Kochsalz sehr innig gemengt und nachher dem Feuer ausgesetzt wird, so lange sich noch saure Dämpfe entwickeln. Man erhält dann schwefelsaures Natron, mit einem dunkelbraunen Eisenoxyd gemengt. Das Salz wird in Wasser aufgelöst, und das Oxyd bleibt in feinen dunkelbraunen Schuppen zurück.

Wird das Eisenoxyd in gelinder Hitze mit Erden oder Glasflüssen zusammengeschmolzen, so bekommt man ein Glas, welches, so lange es heiss ist, eine blutrothe Farbe hat, aber nach dem Erkalten gelblich, grün oder dunkelbouteillengrün wird, je nachdem es mit mehr oder weniger Oxyd versetzt war. Die Farbe des grünen Glases rührt von einem Eisengehalt in den Materialien her, aus denen man das Glas bereitet. Bei diesem Zusammenschmelzen wird das Oxyd in Oxydul verwandelt, wodurch die grüne Farbe entsteht. Wenn das Schmelzen mit Vorsicht verrichtet wird, so kann man das Eisenoxyd unzersetzt mit den Glasflüssen verbinden. Das Glas wird nach dem Abkühlen gelblich oder roth. Aus dieser Ursache verbessert man auf den Glashütten die Klar-

heit des Glases durch Zusatz von Manganoxyd, weil dieses das Eisenoxydul oxydirt und selbst in Oxydul verwandelt wird, in welchem Zustande diese beiden Oxyde das Glas am wenigsten färben. Ein mit Eisenoxyd völlig gesättigtes Glas bekommt nach dem Erkalten eine schöne rothe Farbe; in der Glasmalerei wird es als wichtigste rothe Farbe angewendet. Die Gegenwart von Eisenoxyd in unseren Thonarten giebt den Ziegelsteinen ihre rothe Farbe, und je mehr Eisenoxyd ein Thon enthält, desto leichter wird er verglast; daher schätzt man die Ziegelsteine um so höher, je weniger sie nach dem Brennen roth aussehen.

Einige Chemiker nehmen ein drittes Eisenoxyd zwischen dem Oxyd und dem Oxydul an. Es ist dasselbe, welches die gewöhnlichen schwedischen Eisenerze, nämlich den Magneteisenstein, bildet und öfters in regelmässigen Octaëdern vorkommt, die man, besonders bei Fahlun und in Tyrol, von einer ausgezeichnet regelmässigen Form und bedeutenden Grösse findet. Wird dieses Oxyd in einer verstopften Flasche mit weniger Chlorwasserstoffsäure, als zu seiner Auflösung nöthig ist, digerirt, so wird Oxydul aufgenommen und es bleibt Oxyd mit rother Farbe unaufgelöst zurück; oder löst man es vollständig in einer Säure auf und fügt zu dieser Lösung kohlensauren Kalk, so schlägt sich das Eisenoxyd nieder und es bleibt das Eisenoxydul aufgelöst. Man muss also das Magneteisen als eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul betrachten. Es enthält 28,215 Proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall sind darin mit 39,29 Th. Sauerstoff verbunden, was offenbar in keinem wahrscheinlichen Verhältniss zu den Sauerstoffmengen im Oxydul und im Oxyd steht, wenn dieses intermediäre Oxyd als eine eigene Oxydationsstufe betrachtet wird; aber wenn man es als eine Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul ansieht, so treffen diese Zahlen gerade mit einem solchen Verhältniss überein, dass das Oxyd 3mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält. Es besteht demnach aus 69 Proc. Eisenoxyd und 31 Proc. Eisenoxydul, oder aus 1 Atom von jedem, $\dot{F}e\ddot{F}e$. Wir geben dieser Verbindung den Namen Eisenoxyd-Oxydul, *Oxydum ferroso-ferricum*. Diese Oxydverbindung wird auch öfters auf dem nassen Wege gebildet, wobei sich die beiden Oxyde einander sättigen und sich dadurch auf diesem Oxydationspunkte erhalten. Einige

Oxydulsalze, besonders arseniksaures und phosphorsaures Eisenoxydul, oxydiren sich mit grosser Leichtigkeit, bis die Base Eisenoxyd-Oxydul wird, wobei ersteres eine grüne, und letzteres eine blaue Farbe annimmt. Uebergiesst man sie in diesem Zustande mit kaustischem Kali, so bekommt man ein schwarzes Oxyd, welches Eisenoxyd-Oxydul ist. Nach Liebig und Wöhler erhält man dieses Doppeloxyd auch, wenn man festes Eisenchlorür mit überschüssigem kohlensauren Natron vermischt und in einem Tiegel erhitzt; nach dem Ausziehen des Salzes mit Wasser bleibt das Doppeloxyd als ein schwarzes Pulver zurück, welches sich ohne höhere Oxydation auswaschen und trocknen lässt. Nach denselben erhält man ein Hydrat von Eisenoxyd-Oxydul, wenn man dieses in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Auflösung von überschüssigem Ammoniak fällt. Es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich ohne höhere Oxydation auswaschen und trocknen lässt, und der dieses Hydrat ist. Nach dem Trocknen bildet es eine zusammengebackene schwarze Masse mit glasigem Bruch, die ein dunkelbraunes Pulver giebt. Durch gelinde Hitze kann das Wasser ausgetrieben werden, worauf ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Dieses Doppeloxyd ist viel stärker magnetisch, als das Eisen selbst; sogar sein Hydrat ist magnetisch und kann unter der Flüssigkeit mit einem Magnet von freiem Eisenoxyd ausgezogen werden, welches zugleich mit niedergeschlagen sein könnte. Dagegen ist es auffallend, dass das Hydrat des reinen Eisenoxyduls vom Magnet nicht angezogen wird. — Das Eisenoxyd-Oxydul wird auch zu pharmaceutischem Behuf bereitet, auf die Art, dass Eisenfeile mit so viel Wasser gemischt werden, als nöthig ist, um sie gehörig zu durchfeuchten; die Masse wird dann in einem offenen Gefässe gelassen und fängt bald an, sich zu erwärmen, welches jedoch, nach Guibourt's Versuchen, nicht höher als zu + 49° geht. Es entwickelt sich von dem sich zu Oxydul oxydirenden Eisen eine kleine Menge Wasserstoffgas, und das Uebrige wird auf Kosten der Luft oxydirt. Man nennt dieses Präparat in der Pharmacie *Aethiops martialis*. Es enthält neben dem Eisenoxyd-Oxydul oft eine bedeutende Menge von Oxydhydrat.

Noch eine andere Verbindung der beiden Oxyde wird

gebildet, wenn grössere Stücke metallischen Eisens längere Zeit einer zur Oxydation des Eisens erforderlichen Hitze ausgesetzt werden. Man nennt das so gebildete Oxyd im Allgemeinen Hammerschlag oder Glühspan. Es wird besonders auf den Eisenstücken erhalten, woraus Platten gemacht und welche, ehe man sie walzt, lange geglüht werden. Die Oxyd-Rinde muss, ehe das zur Platte bestimmte Eisen unter die Walze kommt, mit einem Hammer abgeschlagen werden. Ich habe Gelegenheit gehabt, ein solches Stück Eisen zu untersuchen, welches 24 Stunden lang im Ofen gewesen war. Es war mit einer $1\frac{1}{2}$ Linie dicken Kruste überzogen, auf deren Querbruch man sehen konnte, dass die Masse in zwei bestimmte Lagen getheilt war. Die innere war dunkel, blasig, ohne besonderen Glanz und wurde schwach vom Magnet gezogen. Die äussere hatte auf der vorderen Seite eine dünne Lage von Eisenoxyd, woselbst sie rothen Strich gab. Ihr Bruch ist dicht, glänzend und hat eine eisengraue Farbe. Sie ist hart und zähe und wird vom Magnet stärker gezogen als die innere Lage. Mosander hat diese beiden verschiedenen Schichten untersucht und gefunden, dass die innere aus 72,92 Proc. Eisenoxydul und 27,08 Eisenoxyd besteht, welche dann in einem solchen Verhältnisse verbunden sind, dass das Oxydul doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Oxyd; die Verbindung besteht also aus 6 Atomen Oxydul und 1 At. Oxyd, $\dot{Fe}^6\ddot{Fe}$. Die äussere Schicht dagegen fand Mosander zusammengesetzt aus 64,23 Proc. Oxydul und 35,77 Oxyd; als er aber die äussere Hälfte der äussersten Schicht, so wie die innere Hälfte besonders analysirte, fand er, dass die Menge des Oxyds von aussen nach innen zu abnahm, und dass dieses keine homogene Masse ist, welches dagegen mit der inneren der Fall war. Berthier, welcher diese Schichten nicht einzeln, sondern zusammen und von Oxydkrusten analysirte, welche viel dünner waren, als die von Mosander untersuchten, fand bei seinen Versuchen 34 bis 36 Proc. Oxyd, und schliesst daraus, dass diese Masse eine eigenthümliche, neue Oxydationsstufe des Eisens sei, in welcher sich das Eisen mit einer Quantität Sauerstoff verbinde, welche sich zu dem Sauerstoff im Oxydul verhält, wie 7 : 6; in Folge dessen sich das Eisen, wenn man das Eisenoxyd-Oxydul, wie ich anführte, ebenfalls

als eine besondere Oxydationsstufe betrachtet, mit Sauerstoff in den Verhältnissen 6, 7, 8 und 9 verbinden würde. Berthier hat noch eine Stütze für diese Vermuthung in dem Umstand gesucht, dass, wenn Eisenoxyd ohne Fluss im Kohlentiegel reducirt wird, man eine zusammenhängende Masse erhält, welche zu äusserst, d. h. zunächst der Kohle, aus stahlartigem Eisen besteht, inwendig aber dasselbe Oxyd ist, welches sich auf den Eisenplatten bildet. Es ist indess wahrscheinlich, dass hier, so wie auf letzterem, eine an Oxydul reichere Verbindung dem Eisen zunächst sitze, und man könnte erwarten, dass das Ganze aus derselben Verbindung gebildet sei, woraus die innerste Schicht auf den erwähnten Platten bestand. Es würde übrigens völlig unrichtig sein, für eine in allen Punkten gleich zusammengesetzte, homogene Masse eine Verbindung zu halten, die unter solchen Umständen gebildet wird, dass sie von der einen Seite mit dem einen, und von der andern mit dem anderen Bestandtheil versehen wird. Die bestimmte Abtheilung in zwei Lagen scheint für die homogene Beschaffenheit einer jeden Lage zu sprechen, obgleich es wohl möglich ist, dass diese Trennung erst während des Erkaltens durch die ungleiche Zusammenziehung der äusseren und inneren Theile entsteht. — Hiermit mag es sich nun verhalten, wie es wolle, so kann es auf keinen Fall richtig sein, diese Verbindungen als besondere Oxydationsstufen des Eisens zu betrachten, indem man im Mineralreich Krystalle von Eisenoxyd-Oxydul findet, in welchen das Eisenoxydul ersetzt wird theils von Zinkoxyd, und theils von Manganoxydul, und andere, in welchen das Eisenoxyd von Chromoxyd ersetzt wird, ohne dass im Mindesten die Krystallform verändert wird, aus demselben Grunde, wie ich schon zuvor erwähnte, dass Mitscherlich gezeigt hat, dass Phosphorsäure in einer krystallisirten Verbindung Arseniksäure, ohne Veränderung der Form, ersetzen kann.

Schwefeleisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr gross. Erhitzt man eine eiserne Stange in einer Esse vor dem Gebläse, bis sie die Schweisshitze erhalten hat und zu sprühen anfängt, nimmt sie darauf heraus und bestreut sie mit Schwefel, so wird das Eisen aufgelöst und es tröpfelt flüssiges Schwefeleisen in grossen Tropfen herab. Stellt man auf eine Eisenstange, die zu dieser Hitze

gebracht ist, ein Stück Stangenschwefel, von rundem, ovalem oder viereckigem Umkreis, so geht es in wenigen Sekunden durch, und das Loch hat die bestimmte Form des Schwefelstücks. Auf Stahl geschieht dieses noch geschwinder. Das Gusseisen lässt sich aber auf diese Weise weder durchbohren, noch mit Schwefel verbinden, sondern der Schwefel verdampft vollständig. Von dem Eisen kennen wir fünf Schwefelungsstufen.

1. *Erstes Eisenuntersulfuret.* Es wird, nach Arfvedson's Versuchen, erhalten, wenn man basisches schwefelsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas glüht. Wasser und schweflige Säure entweichen, und ein schwarzgraues Pulver, welches, mit einem harten Körper gerieben, einen grauen metallischen Strich giebt, bleibt zurück. Es enthält 93,1 Proc. Eisen und 6,9 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen 7,412 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 8 At. Eisen und 1 At. Schwefel, $Fe^8 S$. Es löst sich auf Kosten des Wassers in Säuren leicht auf, indem ein Gemenge von 7 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird.

2. *Zweites Eisenuntersulfuret*, gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Es wird durch eine gleiche Behandlung des wasserfreien, schwefelsauren Eisenoxyduls erhalten. Schweflige Säure und Wasser werden gebildet und das Schwefeleisen bleibt pulverförmig zurück, dem vorhergehenden im Aeusseren vollkommen ähnlich. Diese Schwefelungsstufe ist in verschiedenen Gemischen von Schwefelmetallen, die sich bei Hüttenprozessen, namentlich dem Silberschmelzprozesse, bilden, enthalten. Es enthält 77,13 Proc. Eisen und 22,87 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen darin 29,648 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 2 At. Eisen und 1 At. Schwefel, $\dot{F}e$, und sein At. wiegt 879,574. In Säuren löst es sich auf mit Entbindung von 1 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas. Wird Schwefelwasserstoffgas über diese beiden Arten von Schwefeleisen in glühendem Zustande geleitet, so nehmen sie daraus den Schwefel auf und verwandeln sich zu Schwefeleisen von derselben Schwefelungsstufe, wie im natürlichen Magnetkies.

3) *Eisensulfuret.* Man erhält es am besten auf dem trockenen Wege, wenn man dünne zerschnittene Eisenplatten

in einem verschlossenen Gefässe mit Schwefel erhitzt. Bei anfangendem Weissglühen verbrennt das Eisen im Schwefelgase und bedeckt sich mit einer Rinde von Schwefeleisen. Die Masse wird erhitzt, bis aller überflüssige Schwefel in einer anhaltenden Glühhitze abdestillirt ist. Wenn es nach dem Abkühlen herausgenommen und das Eisen gebogen wird, so fällt das Schwefeleisen ab, welches metallischglänzend und im Bruch gelblich ist, ein gelbliches Pulver giebt und vom Magnet gezogen wird. Es ist so zusammengesetzt, dass, wenn Säuren es auflösen, kein Schwefel unaufgelöst zurückbleibt, und das dabei entwickelte Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst wird. Das Eisen und der Schwefel befinden sich also darin in demselben Verhältnisse wie im schwefelsauren Eisenoxydul. Wenn bei der Bereitung von Schwefeleisen die Hitze hinreichend ist, das neugebildete Schwefeleisen zu schmelzen, so wird das Eisen aufgelöst, falls ein Ueberschuss davon anwesend ist, und man erhält eine niedrigere Schwefelungsstufe beigemengt, die bei der Auflösung in Säuren viel Wasserstoffgas giebt, das von kaustischem Alkali nicht absorbirt wird. Ist aber Schwefel im Ueberschuss vorhanden, so bekommt man eine Verbindung, die bei der Auflösung in Säuren Schwefel zurücklässt, von der ich weiter unten mehr anführen werde. Daher kann die völlig gesättigte Verbindung nur auf die schon angeführte Art erhalten werden, wobei die Temperatur nicht gestattet, dass sich das Eisen auflöst, aber wobei dieses den ganzen Ueberschuss von Schwefel aufnimmt, welcher sich an der äusseren, aus Schwefeleisen bestehenden Rinde könnte gebildet haben. — Man kann diese Verbindung auch auf dem nassen Wege erhalten, wenn man eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit einem Sulfhydrat niederschlägt. Der Niederschlag ist schwarz. Auf ein Filtrum gesammelt und gewaschen, fängt er an, sich aufzulösen, sobald der Ueberschuss des Fällungsmittels beinahe abfiltrirt ist, und die durchgehende Flüssigkeit wird grün, obgleich sie sehr wenig aufgelöst enthält. Versetzt man diese Flüssigkeit mit Ammoniumsulfhydrat, so löst sich der Niederschlag nicht auf, und wenn sich etwas würde aufgelöst haben, setzt es sich ab, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Wenn man den schwarzen, noch nassen Niederschlag an der Luft stehen lässt, so nimmt er

nach einigen Stunden eine grauweisse Farbe an, weil sich das Eisen oxydirt und die Farbe des Schwefels sichtbar wird.

Diese Verbindung kommt im Mineralreich selten vor; in diesem Falle ist ihre Anwesenheit in Gruben gefährlich, weil sie sich bei der Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln anfängt, wobei die Temperatur oft bis zum Entzünden steigt. In den englischen Steinkohlengruben z. B. ist es bisweilen geschehen, dass grosse zusammengelegte Vorräthe von Steinkohlen, welche dieses Schwefeleisen enthielten, nach einem starken Regen sich entzündet haben und verbrannt sind; daher scheidet man jetzt mit Sorgfalt diese Verbindung von den Kohlen ab. In Kilkerran in Ayrshire gerieth aus dieser Ursache vor mehr als 70 Jahren eine grosse Kohlengrube in Brand. In Johnstown, nahe bei Paisley, entzündete sich ein sehr mächtiges Steinkohlenflötz, welches mit der äussersten Heftigkeit brannte; an einer Stelle war eine Länge von 100 Klaftern in vollem Weissglühen, und die Flamme stieg 100 Fuss aus der Grubenöffnung empor; aber es gelang, die Grube voll Wasser zu pumpen und das Feuer auf diese Art zu löschen. Weniger selten kommt diese Verbindung mit der höheren Schwefelungsstufe des Eisens mechanisch gemengt vor, z. B. in einem Theil der Schwefelkieskugeln. Diese haben dann die Eigenschaft, mit der Zeit aufzuschwellen und zu einem effloreseirten Salzmehl von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit feinerem und gröberem Pulver von Schwefeleisen mechanisch gemengt, zu zerfallen. Man hat bisweilen diese Verbindung in vitriolhaltigem Wasser durch die reducirende Einwirkung der Verwesung von Pflanzen- oder thierischen Stoffen krystallisirt gefunden; aber dazu ist eine längere Zeit nöthig, und die Verbindung enthält nicht selten bedeutende Mengen der höheren Schwefelungsstufe des Eisens. Dieser höhere Schwefelgehalt, wozu im Salz der Schwefel fehlt, entsteht dann aus der gleichzeitigen Zersetzung anderer schwefelsaurer Salze, deren Basis sich dabei mit Kohlensäure verbindet. So bildet sich, nach Bischof's Untersuchungen, öfters Schwefeleisen in Flüssigkeiten, die zugleich kohlensaures Eisenoxydul, schwefelsauren Kalk und eine organische Materie aufgelöst enthalten.

Das Eisensulfuret ist eine Schwefelbase. Nach Berthier löst es sich im Schmelzen in seinem zweifachen Gewicht

kohlensauren Natrons auf, und bildet damit nach dem Erkalten eine schwarze, krystallinische, magnetische Masse. Es verdient, untersucht zu werden, in welcher Art sich die Bestandtheile darin umgesetzt haben. — Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieses Eisensulfurets mit Kupfersulfuret vor, welche Buntkupfererz genannt wird, und worin das Kupfersulfuret doppelt so viel Schwefel als das Eisensulfuret enthält. Sie besteht aus 1 At. Eisensulfuret und 2 At. Kupfersulfuret, $\dot{Fe} + 2\,\dot{Cu}$.

Das Eisensulfuret besteht aus 62,77 Proc. Eisen und 37,23 Schwefel, oder 100 Eisen sind darin mit 59,47 Schwefel verbunden. Es enthält 1 Atom von jedem Element, $\dot{Fe}$, und sein Atom wiegt 540,370.

4. *Eisensesquisulfuret.* Es kann auf dem nassen Wege erhalten werden, wenn eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer Auflösung eines Sulfhydrats tropfenweise gegossen wird. Es bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher im Trocknen in der Luft zersetzt wird. Man bekommt ihn nicht, wenn das Schwefelsalz in die Eisenauflösung getröpfelt wird, deren Eisenoxyd sich dann zum Oxydul reducirt, indem Schwefel niederfällt. Diese Schwefelungsstufe kann auch auf trocknem Wege erhalten werden, wenn Eisenoxyd, höchstens bis zu $+100^{0}$ erhitzt, einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich Wasser bildet. Die Operation, welche sehr langsam geht, wird so lange fortgesetzt, als sich noch Wasser erzeugt. Wird während des Versuches die Temperatur erhöht, so wird das Schwefelwasserstoffgas vom Eisen zersetzt, es wird Wasserstoffgas entwickelt und die folgende Schwefelungsstufe erhalten. Man kann sie auch erhalten, wenn künstlich dargestelltes, wohl getrocknetes Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich die Masse gelinde erwärmt und Wasser entwickelt wird. Bedient man sich eines feuchten Hydrates, so geht die Zersetzung schnell vor sich, und ohne dass man eine Erwärmung bemerkt. Es muss dann im luftleeren Raume getrocknet werden, weil es sich in der Luft sehr schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel verwandelt. Aber einmal vollkommen ausgetrocknet, erhält es sich

an der Luft unverändert. — Dieses Schwefeleisen hat eine graue, etwas in's Gelbe ziehende Farbe, besitzt aber keine so gelbe Farbe und nicht so grossen Glanz wie der gewöhnliche Schwefelkies. Gelinde im luftleeren Raume erhitzt, erhält es mehr Glanz und eine gelbere Farbe. Es wird nicht vom Magnet gezogen. Beim anfangenden Glühen wird es zersetzt und giebt $\frac{2}{9}$ seines Schwefelgehaltes ab, indem es sich in Magnetkies verwandelt. In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und mit Hinterlassung der nächsten Schwefelungsstufe, welche die Form der Stücke beibehält, aber, in noch feuchtem Zustande, so fein zertheilt ist, dass es sich ohne Widerstand mit dem Finger auf die Haut streichen lässt; nach dem Auswaschen und Trocknen aber gewinnt es Festigkeit und Zusammenhang.

Das Eisensesquisulfuret ist ebenfalls eine Schwefelbase. Das Eisen nimmt darin $1\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als im vorhergehenden auf, es ist also in seiner Zusammensetzung dem Eisenoxyd proportional. Es enthält 52,92 Proc. Eisen und 47,08 Schwefel, oder 100 Eisen nehmen darin 88,97 Schwefel auf. Es besteht also aus 2 Atomen Eisen und 3 At. Schwefel, $\dddot{Fe}$, und sein Atom wiegt 1281,904. Wenn sich die beiden Elemente bis zum Maximum oxydiren, so entsteht daraus schwefelsaures Eisenoxyd.

Dieses Schwefeleisen kommt im Mineralreich in Verbindung mit der ersten Schwefelungsstufe des Kupfers vor und bildet damit das häufigste Kupfererz, den sogenannten Kupferkies. Das Eisen ist darin mit 3mal so viel Schwefel als das Kupfer verbunden, oder er enthält 1 Atom von jedem Schwefelmetall, $\dot{Cu}\dddot{Fe}$.

5. *Eisenbisulfuret.* Mischt man auf dem trockenen Wege bereitetes Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel, reibt beide wohl zusammen und destillirt den Schwefel bei einer Temperatur ab, die nicht bis zum Glühen geht, so verbindet sich das Eisen mit noch einmal so viel Schwefel und bildet ein voluminöses, dunkeles, gelbliches, metallisches Pulver, welches nicht mehr vom Magnet gezogen, und von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nicht im Geringsten angegriffen wird. Man erhält diese Schwefelungsstufe

auch so, dass Eisenoxyd oder dessen Hydrat in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas einer Hitze ausgesetzt wird, die über + 100°, aber nicht bis zum vollen Glühen geht. Bei der ersten Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf das Oxyd bildet sich sowohl schweflige Säure als Wasser, und da das schwefligsaure Gas eine Portion Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so geht das Wasser von Schwefel stark milchig über. Dabei fängt folglich sich eine der niedrigeren Schwefelungsstufen zu bilden an, die sich dann aber auf Kosten des Gases mit mehr Schwefel verbindet und freies Wasserstoffgas entwickelt. Die Operation ist beendigt, wenn die Masse nicht mehr an Gewicht zunimmt. Wählt man zu diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxyd-Oxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlensaurem Eisenoxydul, so werden diese zersetzt, ohne ihre Form zu verändern, und man erhält Schwefeleisen in einer fremden Krystallform, welches den Glanz des natürlichen Krystalles und zum Theil auch seine Durchgänge behält, wenn der Krystall natürliche Spaltungen gehabt hat, die aber noch zusammenhielten. Eine ähnliche Erscheinung trifft man bisweilen im Mineralreich, dass nämlich eine krystallisirte Verbindung, mit Beibehaltung ihrer Form, in eine andere übergegangen ist, was man dann Afterkrystalle, *Epigenie*, nennt. Es ist z. B. etwas sehr Gewöhnliches, dass man Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt findet, welches die Form des Schwefeleisens beibehalten hat. Diese Krystalle sind goldhaltig und man vermuthet, dass irgend eine elektrisch-chemische Wirkung des Goldes die Veränderung verursacht habe, welche indess, hinsichtlich des Verschwindens des Schwefels, schwer zu erklären ist. Ein ähnlicher Fall findet mit dem auf die zuvor angeführte Weise dargestellten Schwefeleisen statt, dass nämlich das Schwefeleisen, wenn die Operation unterbrochen wird, noch ehe sich alles bis zum Maximum mit Schwefel verbunden hat, und folglich noch etwas auf einer niedrigeren Schwefelungsstufe übrig ist, sich an der Luft, zumal wenn sie feucht ist, innerhalb weniger als 48 Stunden mit einer weissen Vegetation von Salzkrystallen überkleidet, welche schwefelsaures Eisenoxydul sind, und welches so lange fortfährt, bis das übrig bleibende in Eisenbisulfuret verwandelt ist. Diese schnelle Wirkung bei einem grossen Gehalt der Verbindung an Bisulfuret, und die nicht

stattfindet, wenn die Einmengung von letzterem nur unbedeutend ist, scheint eine Folge der starken elektronegativen Relation des Bisulfurets zu der niedrigeren Schwefelungsstufe zu sein. Sicher beruht die Eigenschaft der natürlich vorkommenden Verbindung, zu verwittern, auf einem ganz gleichen Grund.

Das Eisenbisulfuret ist eines der verbreitetsten Mineralien; es bildet den sogenannten Schwefelkies. Der Schwefelkies hat eine hell messinggelbe Farbe und vollkommenen und starken Metallglanz. Er findet sich theils derb, aber sehr oft auch krystallisirt in Würfeln und verschiedenen, davon abgeleiteten Formen. Zuweilen findet man dieses Sulfuret aber auch in Formen, die zu einem ganz anderen Krystallisationssystem gehören. Diese Varietäten, welche man Wasserkies (Strahlkies, Speerkies) nennt, zeichnen sich aus durch eine mehr graulich oder grünlich gelbe Farbe; sie haben genau dieselbe Zusammensetzung wie der Schwefelkies, von dem sie also nur isomerische Modificationen sind. Das spec. Gewicht des Schwefelkieses ist 4,981, und seine Härte so gross, dass er mit dem Stahle Funken giebt. Er ist nicht magnetisch. Von Säuren, ausser Salpetersäure und Königswasser, wird er nicht angegriffen. An der Luft geglüht, verwandelt er sich in rothes Eisenoxyd. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen verliert er eine gewisse Menge Schwefel, und verwandelt sich in das folgende Schwefeleisen.

Im Eisenbisulfuret nehmen 100 Th. Eisen 118,62 Th. Schwefel auf, oder es enthält 45,74 Proc. Metall und 54,26 Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Eisen und 2 At. Schwefel, $\ddot{F}e$, und sein Atom wiegt 741,535.

Eine andere Art von Schwefeleisen kommt, wiewohl seltener, im Mineralreich vor. Sie hat eine dunklere Farbe, krystallinische Textur, wird vom Magnet angezogen und desswegen Magnetkies genannt. Man hielt ihn lange gleich zusammengesetzt mit dem Eisensulfuret, bis Stromeyer zeigte, dass er, bei seiner Auflösung in Säuren, Schwefel unaufgelöst zurücklässt, und dass 100 Th. Eisen darin mit 68 Th. Schwefel verbunden sind. Stromeyer fand weiter, dass, wenn gewöhnliches Schwefeleisen in einer Retorte destillirt wird, bis bei vollem Rothglühen der ganze Ueberschuss

von Schwefel verjagt ist, oder wenn Eisen mit überschüssigem Schwefel bei einer Temperatur, welche diesen Ueberschuss austreibt, zusammengeschmolzen wird, man immer dieselbe Verbindung von 100 Th. Eisen mit 68 Th. Schwefel bekommt. Vergleicht man diese Zahl mit den vorher angeführten, so findet man, dass sie zu diesen nicht in den gewöhnlichen einfachen Verhältnissen steht; aber gehen wir bei der Berechnung von der Annahme aus, dass es aus einer Verbindung zweier Schwefelungsstufen gebildet sei, so stimmt jene Zusammensetzung mit einem solchen Verhältniss überein, dass es eine Verbindung von Eisenbisulfuret mit einer Quantität Eisensulfuret ist, welches letztere 3mal so viel Schwefel als ersteres enthält. Es lässt sich übrigens auf zweierlei Weise zusammengesetzt betrachten: entweder als eine Verbindung von 1 Atom Bisulfuret mit 6 At. Sulfuret, $\dot{Fe}^6\ddot{Fe}$, oder als eine Verbindung von 5 At. Sulfuret mit 1 At. Sesquisulfuret, $\dot{Fe}^5\dddot{Fe}$. — Diese Verbindung ist es, welche sich fast immer bei der künstlichen Darstellung von Schwefeleisen bildet.

Das künstliche Schwefeleisen, welches man in der Chemie häufig zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas anwendet, kann auf mehrfache Weise bereitet werden.

1. Man vermischt Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Hammerschlag, innig mit Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefässe; es entwickelt sich schwefligsaures Gas und es bleibt Schwefeleisen zurück.

2. Man erhitzt eine eiserne Stange vor dem Gebläse in einer Esse, bis sie die Schweisshitze erhalten hat und Funken sprüht; alsdann nimmt man sie heraus und bestreut sie über einer mit Wasser angefüllten Schale mit Schwefel. Das geschmolzene Schwefeleisen fliesst in die Schale, wird abgekühlt, und darauf von zugleich niedergeflossenem Schwefel abgeschieden.

3. Man erhitzt eine eiserne Stange bis zur Weissglühhitze, und führt das heisse Ende in einen Tiegel, worin man Schwefel gelegt hat. Das Eisen verbrennt dann in dem Schwefelgase, womit sich der Tiegel anfüllt, und das Schwefeleisen fliesst herab. Sobald die Bildung von Schwefeleisen aufhört, wird die Stange wieder erhitzt, es wird mehr Schwefel hin-

eingeworfen, und man kann damit so lange fortfahren, bis der Tiegel voll wird. Diese Methode, welche von Gahn zuerst angewandt wurde, giebt das Schwefeleisen am leichtesten und mit den geringsten Kosten. Da Thontiegel bei diesem Versuche gewöhnlich bersten, so bedient man sich am besten eines aus Gusseisen gemachten Gefässes.

4. Man erhitzt in einem hessischen Tiegel Eisendrehspäne bis zum starken Glühen, und wirft dann eine hinreichende Menge von Schwefel darauf. Das Eisen entzündet sich, und das gebildete Schwefeleisen geräth durch die entwickelte Hitze in Fluss. Allein das so bereitete Schwefeleisen enthält öfters freies Eisen eingemengt, und entwickelt daher bei der Auflösung zugleich freies Wasserstoffgas.

Es ist wahrscheinlich, dass sich Eisenbisulfuret und Sulfuret in noch anderen, als den genannten, Verhältnissen verbinden können.

Stromeyer hat ein natürliches Schwefeleisen untersucht, welches 44 Proc. Schwefel enthielt. Dieses stimmt mit einem solchen Verhältnisse überein, dass beide Schwefelungsstufen eine gleiche Quantität Schwefel enthalten.

Es ist zu vermuthen, dass Eisen, mit Schwefelkalium aus seinen Auflösungen niedergeschlagen, auf dem nassen Wege mit noch grösseren Mengen Schwefel verbunden werden könne, als es im Schwefelkies aufnimmt; aber diese Verbindungen sind noch nicht untersucht. — Ob die Auflösung von Schwefeleisen in flüssigem Eisen bestimmte Gränzen habe, oder nicht, ist schwer zu entscheiden. Es scheint, als könnte man sie in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, so wie ein Metall mit einem anderen. Eine sehr geringe Menge Schwefel, die bei einer höheren Temperatur mit dem geschmeidigsten Eisen in Berührung kommt, zerstört in der Rothglühhitze seine Geschmeidigkeit und macht es rothbrüchig; und es ist zu diesem Fehler des Eisens so wenig Schwefel hinreichend, dass er nicht selten nur durch eine genaue chemische Analyse entdeckt werden kann *).

*) Wenn rothbrüchiges Eisen, bis zum Glühen erhitzt, in Wasser getaucht wird, haben die Dämpfe den Geruch von Schwefelwasserstoffsäure. Die Schlacke von schwefelhaltigem Roheisen, mit Wasser übergossen, riecht auch stark nach Schwefelwasserstoffsäure, woran auch die Arbeiter diesen Fehler erkennen.

Eisen und Schwefel wirken schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft auf einander, wenn sie zugleich mit Wasser in Berührung kommen, und davon wird in verschlossenen Gefässen ein Gemenge von Schwefeleisen und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet. An der freien Luft nehmen sie Sauerstoff auf und werden in ein schwefelsaures Salz verändert. $\frac{1}{4}$ Loth Schwefel und $\frac{1}{2}$ Loth Eisenfeile, die mit Wasser zu einem dicken Teige angerührt und auf einer Untertasse unter eine gläserne Glocke, die $1\frac{1}{2}$ Quart Luft fasst, gesetzt werden, nehmen daraus allen Sauerstoff auf, mit Zurücklassung des Stickgases. Auf diese Art fing Scheele seine interessanten Versuche über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an. Macht man aus Eisenfeile mit halb so viel Schwefel und mit Wasser einen dicken Teig, dessen Gewicht mehrere Pfund beträgt, so fängt die Masse an, nach einigen Stunden warm zu werden, und wird endlich so heiss, dass sie sich entzündet. Bedient man sich bei dieser Gelegenheit einer grösseren Masse, von 50 bis 100 Pfund an Gewicht, welche man in den Boden eingräbt und worüber man die Erde etwas fest stampft, so wirft sie nach Verlauf einiger Zeit die Erde in die Höhe und befindet sich dabei glühend. Man hat auf diese Art Vulcane nachzuahmen gesucht. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen Schwefel und Eisen rührt von der Verwandtschaft beider zum Sauerstoff im Wasser und von der Affinität der neugebildeten Säure zum Eisenoxydul her, welches zugleich gebildet wird. Man bezog sich eine Zeit lang auf diesen Versuch, indem man dadurch einiges Licht über die Ursache der vulcanischen Auswürfe erhalten zu haben glaubte; aber die Produkte der Wirkung dieses unterirdischen Feuers zeigen hinreichend, dass es nicht aus einer solchen Ursache hergeleitet werden kann *). Das gewöhnliche Schwefeleisen des Mineralreichs ist dieser Veränderung nicht unterworfen, weil es so viel Schwefel ent-

*) Ich darf hier Davy's kühne Muthmaassung nicht vorbeigehen, dass im Innern der Erde vielleicht Legirungen der metallischen Radikale der Erden mit Schwefel, Eisen und anderen Metallen enthalten sind, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, sich auf dessen Kosten oxydiren, Erdbeben und Vulcane hervorbringen, und bei der von der Oxydation verursachten Hitze zu Lava und anderen vulcanischen Produkten zusammenschmelzen.

hält, dass, wenn dieser zu Säure oxydirt werden würde, doppelt so viel Schwefelsäure, als das zu Oxydul veränderte Eisen sättigen könnte, entstände; auch wenn es durch Zersetzung des Wassers in Säuren aufgelöst werden könnte, würde es doppelt so viel Schwefel liefern, als das Wasserstoffgas aufnehmen könnte, und dieser Umstand ist Ursache, dass das Eisenbisulfuret weder von Säuren (mit Ausnahme von Salpetersäure und Königswasser), noch von der Luft und dem Wasser angegriffen wird. Es scheint, dass der Schwefel, welcher bei dieser Gelegenheit aus seiner Verbindung abgeschieden und frei werden sollte, der Zersetzung entgegen wirkt.

Ehe ich die Verbindung des Schwefels mit dem Eisen verlasse, werde ich einige Worte über eine Verbindung sagen, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist. Schmilzt man rothes Eisenoxyd mit Schwefel in einer gläsernen Retorte zusammen, wobei die Hitze nicht bis zum Glühen gehen darf, aber so lange fortgesetzt wird, dass der überschüssig zugesetzte Schwefel abdestillirt, so entwickelt sich schwefligsaures Gas, und es bleibt ein dunkeles, kastanienbraunes Pulver in der Retorte zurück, welches vom Magnet stark angezogen wird, bei einer sehr geringen Hitze sich entzündet, wie Feuerschwamm brennt und nur langsam von Säuren zu einem Oxydulsalze aufgelöst wird, wobei kein Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Diese Verbindung wird ebenfalls gebildet, wenn man in schlecht verschlossenen Gefässen aus gröblich gepulvertem Schwefelkies den Schwefel austreibt, wobei die geglühete Masse während der Abkühlung oxydulirt wird und nur wenig geneigt bleibt, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren aufgelöst zu werden.

Phosphoreisen. Es bildet sich leicht, wenn man Eisen mit Phosphorsäure und Kohlenpulver zusammenschmilzt, oder, nach Wöhler, wenn man ein Gemenge von 4 Th. Eisenfeilspänen, 5 Th. weissgebrannten Knochen, $2\frac{1}{2}$ Th. feinem Quarzsand und 1 Th. Kohlenpulver einer zum Schmelzen des sich bildenden kieselsauren Kalkes hinreichenden Hitze aussetzt. Das so erhaltene Phosphoreisen hat eine weissere Farbe als Stahl, ist ausserordentlich hart und sehr politurfähig, aber ganz spröde. Es ist leichtflüssiger als Roheisen und krystallisirt

lisirt beim Erstarren nicht selten in prismatischen Krystallen. Es scheint sich nach allen Verhältnissen mit Eisen zusammenschmelzen zu lassen. Ein bestimmt proportionirtes Phosphoreisen erhält man, wenn phosphorsaures Eisenoxydul mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt und in einem Tiegel mit Hülfe des Gebläses reducirt wird*). Man bekommt ein geflossenes Metallkorn, welches die Farbe und den Glanz des Eisens hat, spröde und leicht pulverisirbar ist, einen körnigen Bruch hat und eine etwas dunklere Farbe als der Stahl besitzt. Es ist nicht magnetisch, und auch das feinste Pulver desselben wird nicht vom Magnet gezogen. Dieses Phosphoreisen wird weder in Schwefelsäure, noch in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und es löst sich nur mit Schwierigkeit in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser auf. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und behält, auch im Oxydationsfeuer, recht lange seinen Phosphorgehalt. Es besteht aus 77 Th. Eisen und 23 Th. Phosphor. Das Eisen ist darin mit halb so viel Phosphor verbunden, als nöthig ist, um mit dem Eisenoxydul ein neutrales phosphorsaures Salz zu geben; es besteht also aus 2 Atomen Eisen und 1 At. Phosphor, $\ddot{F}e\,P$; bei seiner Bildung wird also gerade die Hälfte des im Salze enthaltenen Phosphors von der Hitze verjagt. Es verdient, versucht zu werden, ob eine höhere Verbindungsstufe des Eisens mit Phosphor erhalten werden kann, wenn neutrales phosphorsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird. Nach H. Rose bildet sich mit grosser Leichtigkeit eine Art Phosphoreisen, wenn gepulverter Schwefelkies, $\ddot{F}e$, in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas bei einer Temperatur erhitzt wird, die für sich zur Zersetzung des Schwefelkieses unzureichend wäre. Es entweicht Schwefelwasserstoffgas und es bleibt ein schwarzes, pulverförmiges Phosphoreisen zurück, welches in Chlorwasserstoffsäure völlig unlöslich, aber in Salpetersäure und Königswasser löslich ist. Seine Zusam-

*) Bei diesem Versuche muss man einen Ueberschuss des phosphorsauren Salzes zusetzen; denn ist die Kohle vorwaltend, so jagt sie einen Theil des Phosphors aus und man bekommt ein Gemenge von Roheisen und Phosphoreisen. Wird dieses mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sich das Roheisen auf, und das Phosphoreisen wird in Form eines metallischen Pulvers abgeschieden.

mensetzung ist so, dass sie sich durch die Formel $FeP + Fe^2P^3$ ausdrücken lässt.

Eine geringe Menge Phosphoreisen, in einer grösseren Menge metallischen Eisens aufgelöst, vermindert in der Kälte die Zähigkeit desselben, und verursacht, dass es bei der gewöhnlichen Temperatur leicht bricht, obgleich es bei dem Rothglühen dieselbe Geschmeidigkeit wie gutes Eisen besitzt. Alle Eisenerze, die phosphorsaure Kalkerde und besonders ein phosphorsaures Eisensalz enthalten, geben ein phosphorhaltiges Roheisen, welches zwar zu Gusswaaren benutzt werden kann, aber zur Bereitung von Stabeisen untauglich ist. Wenn man ein solches kaltbrüchiges Eisen in Säuren auflöst, so wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, und wenn die freie Säure in der Auflösung entweder mit Eisenoxydul oder mit einem zugesetzten Alkali gesättigt wird, so schlägt sich, nachdem die Auflösung eine Weile der Luft ausgesetzt war, ein weisses Pulver daraus nieder, welches phosphorsaures Eisenoxyd ist. Bergman, der dieses zuerst entdeckte und fand, dass das weisse Pulver mit Kohle zu einer stahlgrauen, metallischen Masse reducirt werden konnte, hielt es für ein eigenes Metall, welches er *Siderum* nannte; aber Klaproth zeigte, dass dieses Metall Eisen und Phosphor enthielt, und Scheele bewies, dass das weisse Pulver phosphorsaures Eisenoxyd war.

Kohlenstoffeisen. Das Eisen hat eine grosse Verwandtschaft zum Kohlenstoff; allein die verschiedenen Verbindungs-Verhältnisse zwischen beiden Körpern sind noch nicht gehörig untersucht. Früher hielt man den Graphit für ein mit Kohlenstoff übersättigtes Eisen; ich habe aber schon bei der Geschichte des Kohlenstoffs angeführt, dass der Graphit nur eine besondere Form des Kohlenstoffs ist, dass er zufällig Eisen enthalten kann, dass aber das Metall nicht wesentlich zu seiner Natur gehört. Die höchsten Kohlenstoff-Verbindungen des Eisens werden gebildet, wenn pflanzensaure Eisensalze in verschlossenen Gefässen der trockenen Destillation unterworfen werden. Die hierbei zurückbleibenden Verbindungen sind jedoch bis jetzt kaum untersucht worden, weil man sie für blosse Gemenge von Kohle mit Eisenoxydul hielt. Die einzigen Verbindungen der Art, auf die man bis jetzt aufmerksam gewesen ist, sind die, welche durch Zersetzung

der wasserfreien Eisen-Doppelcyanüre bei hoher Temperatur gebildet werden. Die von den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden gebildeten Doppelcyanüre werden in der Glühhitze in der Art zersetzt, dass der Stickstoff des Eisencyanürs gasförmig entweicht, und das Eisen mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden zurücklässt, während das alkalische Cyanür unverändert bleibt. Die Doppelcyanüre mit den Radicalen der alkalischen Erden hinterlassen schon bei einer Hitze Kohleneisen, welche das Glas noch aushält; allein die mit den Radicalen der Alkalien erfordern dazu eine weit höhere Temperatur. Wird die geglühete Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das alkalische Cyanür auf, und das Kohleneisen bleibt als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück. Man bekommt diese Verbindung am reinsten und am besten aus Eisen-Ammoniumcyanür, wenn man es in einer Retorte destillirt. Es entweicht zuerst mit dem Wasser zugleich Cyanammonium und darauf Stickgas. Wird zu Ende der Operation das rückständige Kohleneisen bis zum Glühen erhitzt, so geräth es gleichsam in Brand und scheint wie in Sauerstoffgas zu brennen, aber nur ganz vorübergehend. War ein Theil des Cyaneisens dabei unzerlegt, so zersetzt sich dieses jetzt bei der schnell vermehrten Hitze, und es wird Stickgas mit Heftigkeit ausgestossen. Diese Feuererscheinung ist von ganz ähnlicher Art, wie diejenige, welche das Eisenoxyd zeigt, wenn sein Hydrat erhitzt wird, und beruht darauf, dass das Kohleneisen von einer isomerischen Modification zur anderen übergeht. Das erhaltene Kohleneisen ist ein lockeres, schwarzes Pulver, welches sich bei einer sehr geringen Hitze entzündet und wie Schwamm verbrennt, wobei ein gleiches Gewicht Eisenoxyd zurückbleibt. Es ist so zusammengesetzt, dass, wenn das Eisen in Oxydul und die Kohle in Kohlensäure verwandelt wird, letztere 4mal so viel Sauerstoff als das erstere aufnimmt; es besteht also aus 1 Atom Eisen und 2 Atomen Kohlenstoff, FeC^2. Wird reines Berlinerblau auf dieselbe Art in Destillirgefässen erhitzt, so bekommt man Wasser, ein wenig Cyanammonium und sehr viel kohlensaures Ammoniak, und es bleibt Kohleneisen in der Retorte zurück, welches eine gleiche Feuererscheinung wie das eben erwähnte hervorbringt. In diesem Kohleneisen nimmt die Kohle 3mal so viel Sauerstoff als das Ei-

sen auf, und 100 Th. davon geben nach dem Verbrennen, welches eben so leicht wie mit dem vorhergehenden geschieht, 108,28 Th. rothes Eisenoxyd. Es besteht demnach aus 2 At. Eisen und 3 At. Kohlenstoff, $Fe\,C^3$. Man kennt noch keine Methode, ein Kohleneisen zu bereiten, worin Kohlenstoff und Eisen zu einander in demselben Verhältniss stehen, wie im kohlensauren Eisenoxydul, d. h. worin 1 At. Eisen mit 1 At. Kohlenstoff verbunden wäre.

Niedrigere Verbindungsstufen des Eisens mit dem Kohlenstoff haben wir in den verschiedenen Arten des Roheisens und des Stahls.

Roheisen nennt man, wie schon oben erwähnt ist, das aus dem Erze zuerst ausgeschmolzene Eisen. Man erhält es von so verschiedener Beschaffenheit, als fremde Beimischungen von den Erzen möglich sind; aber im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten: *a*) Schwarzes Roheisen; es hat eine dunkele Farbe, ist etwas weich und nimmt vom Hammer Eindrücke an; ist spröde und im Bruch, worin man deutlich eingemengte Graphitkörner sieht, grobkörnig. Es ist leichtflüssiger als anderes Roheisen, und setzt beim langsamen Erstarren an der Oberfläche Graphit ab. Es enthält die grösste Menge Kohlenstoff, und man erhält es bisweilen als ein Produkt im Hohofen, wenn man genöthigt gewesen ist, Kohlen in einem zu grossen Verhältniss gegen das Erz aufzugeben. *b*) Graues Roheisen besitzt eine bedeutende Festigkeit und Zähigkeit, ist körnig im Bruch und lässt sich drehen und bohren. Man bedient sich desselben zu Gusswaaren und vorzüglich zu Feldgeschützen. Es entsteht aus gutartigen Erzen, wenn der Hohofen im gehörigen Gange sich befindet. Wenn es durch zu grossen Zusatz von Kohlen gegen das Erz sich der Natur des vorhergehenden zu nähern anfängt, so wird es von den Hüttenleuten gaares Roheisen genannt. *c*) Weisses Roheisen ist von zweierlei Art: entweder hat es sich unter dem gewöhnlichen Gange des Hohofens aus manganhaltigen Erzen gebildet, oder es ist bei einem zu grossen Erzsatze gegen die Kohle entstanden, in welchem Fall es Roheisen von rohem Gange genannt wird. Es ist silberweiss, so hart, dass es Glas ritzt, spröde, und nimmt vom Hammer keinen Eindruck an. Es hat einen krystallinischen Bruch, welcher bisweilen sehr grosse Krystall-

flächen zeigt. Bei plötzlichem Wechsel der Temperatur zerspringt es wie Glas.

Beinahe alles Roheisen, welches schnell abgekühlt wird, bekommt mehr oder weniger die Eigenschaften des weissen Roheisens, und im Allgemeinen hat die grössere oder geringere Beschleunigung des Erstarrens auf das Ansehen des Roheisens vielen Einfluss. Die Ursache davon ist, dass das Roheisen nicht aus einer einzigen chemischen Verbindung besteht, sondern eine zusammengeschmolzene Masse von mehreren ist, die sich unter einer langsamen Abkühlung scheiden, wobei eine jede ihrer Schwere und Aggregationskraft folgt und zu verschiedenen Perioden der Abkühlung erstarrt und krystallisirt; dadurch bekommt das langsam erstarrte Roheisen ein so ungleichartiges Ansehen im Bruch. Dieses Ansehen ist an den Kanten verschieden von der Mitte, und an dem oberen Theile verschieden von dem unteren.

Man hat in neueren Zeiten verschiedene Sachen aus Roheisen zu verfertigen angefangen, wie Messer, Scheeren, kleine Nägel u. s. w., welche sonst aus geschmiedetem und verstähltem Eisen gemacht werden, und man hat zu diesem Zweck ein Mittel gefunden, mit Verminderung der Härte des Roheisens, diesem seine glasähnliche Sprödigkeit zu benehmen. Man nennt diese Operation das Adouciren, und sie besteht darin, dass das gegossene Stück, in einem pulverförmigen Stoffe eingepackt, eine längere Zeit glühend erhalten und mit der dasselbe umgebenden Masse der Abkühlung überlassen wird. Man glaubte anfangs, dass das Roheisen durch das Verbrennen von Kohle in geschmeidiges Eisen verwandelt würde. Réaumur schlug dieses vor, und Lucas führte die Operation auf die Art aus, dass das Roheisen in ein Gemenge von Blutsteinpulver und kohlensaurem Kalk eingepackt wurde; aber die Erfahrung hat gezeigt, dass die chemische Natur des Eisens dadurch nicht verändert wird, und dass man denselben Zweck erreicht, wenn es in Sand oder in Kohlenpulver erhitzt wird. Die Veränderung, welche das Roheisen dabei erleidet, ist also von derselben Art, wie das Tempern des Stahls, oder wie die langsame Abkühlung des Glases.

Wenn Roheisen lange unter Wasser zu liegen kommt, wird es zersetzt, und das Eisen von der im Wasser befindlichen

Kohlensäure aufgelöst und weggeführt. Es bleibt eine graue, dem Graphit ähnliche Masse zurück. Als man vor einigen Jahren in der Gegend von Carlscrona Kanonen aus einem seit 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag brachte, fand man ihre Masse bis zu einem Drittel in diesen porösen Körper verwandelt; sie waren kaum $\frac{1}{4}$ Stunde der Luft ausgesetzt, so fingen sie an, so heiss zu werden, dass das rückständige Wasser in Dampfgestalt entwich, und dass man sie mit der Hand nicht anfassen konnte. Macculloch hat nachher bemerkt, dass dieses mit dem so gebildeten graphitähnlichen Körper immer der Fall ist, und dass er sich unter Aufnahme von Sauerstoffgas beinahe bis zum Glühen erhitzt. Was dabei vorgeht, ist aber im Ganzen nicht ausgemittelt.

Bergman hat uns die ersten wissenschaftlichen Begriffe über die Zusammensetzung des Roheisens gegeben. Er fand, dass, je dunkler es war, eine um so geringere Menge Wasserstoffgas bei der Auflösung in Säuren entwickelt wird, und er schloss daraus, dass das Roheisen ein weniger vollkommen reducirtes Eisen wäre, welches ausserdem, in Ansehung des dabei unaufgelöst zurückbleibenden Graphitgehalts, Kohlenstoff enthalten müsste. Aus Bergman's Versuchen schloss man später, dass das Roheisen eine dreifache Verbindung von Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff wäre; und obgleich ältere Chemiker zu beweisen gesucht haben, dass eine solche Zusammensetzung in der Temperatur, wobei sich das Eisen bildet, unmöglich ist, so ist die Meinung doch angenommen worden, und man hat es durch die Aufwallung, welche bei dem Frischen des Roheisens zu entstehen scheint, als näher bestätigt angesehen, welche Erscheinung wir von der Oxydation des im Eisen befindlichen Kohlenstoffs, auf Kosten des Sauerstoffs in der mechanisch eingemischten Schlacke, abgeleitet haben. Die Ursache, warum man bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren weniger Wasserstoffgas erhält, als während der Auflösung eines gleichen Gewichts Stabeisen, liegt theils darin, dass das Roheisen Kohlenstoff enthält, wesshalb also um so viel weniger Eisen aufzulösen ist, und theils darin, dass der Kohlenstoff des Roheisens sich mit Wasserstoff verbindet, sowohl zu einem flüchtigen Oele, welches dem Wasserstoffgas folgt und im Wasser der Vorlage condensirt wird, als zu Kohlenwasserstoffgas, worin der

Wasserstoff auf die Hälfte des Volumens beschränkt ist, das er als reines Wasserstoffgas einnehmen sollte. Ich habe eine Art manganhaltigen Roheisens aus Lekebergslag mit Sorgfalt analysirt, und dieselbe aus 91,53 Th. Eisen, 4,57 Th. Mangan (einen kleinen Gehalt von Kiesel und Magnesium eingerechnet) und 3,9 Th. Kohlenstoff zusammengesetzt gefunden. Es blieb also hierbei nichts übrig, welches Sauerstoff hätte sein können.

Das Roheisen enthält ausserdem immer ein wenig Kiesel, bisweilen Magnesium und nicht selten auch Mangan, Chrom, oder Phosphor. Wenn das Roheisen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure aufgelöst wird, so entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und wenn dieses in eine mit Alkohol gefüllte Flasche so geleitet wird, dass das Gas durch den Alkohol gehen muss, so nimmt dieser den Geruch des Gases an und wird milchig, wenn man ihn mit Wasser verdünnt. Diese Trübung rührt von einem flüchtigen Oel her, welches sich von dem Kohlenstoff des Roheisens mit einer gewissen Menge Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser bildet und sich zum Theil an der inneren Seite der Leitungsröhre absetzt, so dass, wenn man Wasser hineingiesst, dieses abfliesst, eben so wie es auf einem mit Fett bestrichenen Glase der Fall ist. Bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibt eine kohlige Masse zurück, die, auf's Filtrum genommen, fettig aussieht, und welche einen Theil desselben flüchtigen, stinkenden Oels enthält. Diese Masse besteht eigentlich aus Kohle und Kieselsäure, und wenn das Eisen Phosphor enthielt, so findet sich ein Theil davon in diesem Rückstande mit Eisen verbunden. Es ist bemerkenswerth, dass Chlorwasserstoffsäure einen weniger kohlehaltigen Rückstand und weniger Oel bildet; wenn also das Eisen bei seiner Auflösung in Schwefelsäure einen schwarzen Rückstand giebt, so ist dieser Rückstand nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure grau und bisweilen weiss. Löst man das Gusseisen in Salpetersäure oder in Königswasser auf, so entwickelt sich Stickoxydgas und etwas Kohlensäuregas, und es fallen kleine, schwarze, metallischglänzende Krystallschuppen ab, welche Graphit sind und durch einen neuen Zusatz von Säure aufgelöst werden. Die Abscheidung dieser Schuppen beweist, dass in der

zusammengeschmolzenen Roheisenmasse eine bestimmte Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen während des Erstarrens sich krystallinisch ausscheidet, die bei einer höheren Temperatur wahrscheinlich aufgelöst und überall gleich vertheilt war. Es bleibt nach völliger Auflösung ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in geringer Menge mit gelblichbrauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird und sich beim Erkalten wieder daraus niederschlägt. In Säuren ist es unauflöslich, aber von Alkali wird es zur braunen, undurchsichtigen, beinahe schwarzen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es durch Säuren unverändert niedergeschlagen wird. Getrocknet und an einem Punkt angezündet, glimmt es wie Feuerschwamm und giebt eine röthliche Asche. Mit wenigen Worten, dieses Pulver hat alle Charaktere des sogenannten Extractivstoffs, welcher sich in der Dammerde befindet, und welcher einer der letzteren Stoffe ist, in welche organische Körper während der Verwesung übergehen. Er enthält Stickstoff und hat Charaktere einer Säure, wie ich bei der freiwilligen Zersetzung der Pflanzenstoffe näher angeben werde. Es ist merkwürdig, dass, wenn das Roheisen Magnesium enthalten hat, man beinahe nichts davon in der Auflösung findet, sondern das meiste geht als ein Bestandtheil in diesen künstlichen Pflanzenstoff, und kann nach seinem Verbrennen als Talkerde mit einer Säure aus der Asche ausgezogen werden. Es ist klar, dass dieser Stoff sich sowohl auf Kosten des im Roheisen befindlichen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs des Wassers und des Sauerstoffs und Stickstoffs der Salpetersäure, als durch Aufnahme von Magnesium und Kiesel in den unbekannten Verhältnissen, worin sie in der organischen Natur angetroffen werden, gebildet hat. Fällt man die Auflösung von Roheisen mit einem Alkali, so behält dieselbe die gelbe Farbe, nachdem der ganze Eisengehalt abgeschieden ist, und diese Farbe rührt von einem Theil des durch das Alkali aufgelösten Extractivstoffs her.

Da es, auf die eben angeführte Art, nicht möglich ist, den Kohlenstoffgehalt im Roheisen zu bestimmen, so muss man sich der Verbrennung des Roheisens bedienen. Man stösst das Roheisen in einem eisernen Mörser zu feinem Pulver, welches durch die feinste Leinwand gebeutelt wird. Dieses Pulver legt man in eine kleine, an einem Stück Glas-

röhre ausgeblasene Kugel und wiegt es, worauf es auf mehrere Arten zersetzt werden kann, so, dass sich die Menge des Kohlenstoffs mit Sicherheit bestimmen lässt:

1. Man leitet durch die Kugel, während das Eisen bis zum Glühen erhitzt wird, langsam einen Strom von Sauerstoffgas, wodurch sich das Eisen in Oxyd-Oxydul und der Kohlenstoff in kohlensaures Gas verwandelt, welches in Kalk- oder Barytwasser aufgefangen wird. Wenn sich kein kohlensaures Gas mehr bildet, d. h. wenn das ausströmende Sauerstoffgas nicht mehr das Kalkwasser trübt, so ist das Eisen oxydirt.

2. Durch die Kugel wird ein Strom von trocknem Chlorgas geleitet, während man das Eisen gelinde glüht. Es sublimirt sich Eisenchlorid, wesshalb man zwei Kugeln haben muss, von welchen die eine zur Aufnahme des Eisenchlorids dient. Nach geschehener Verbindung und Verflüchtigung des Eisens mit Chlor bleibt die Kohle zurück und kann gewogen werden. Das Chlorgas muss über geschmolzenes Chlorcalcium streichen, bevor es zum Eisen kommt, weil, wenn es Feuchtigkeit enthält, sich Kohlenstoff auf Kosten derselben oxydirt und sich Chlorwasserstoffsäure bildet.

3. Eine andere, vielleicht leichtere Methode, Roheisen und Stahl zu analysiren, ist folgende: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen und legt diesen in ein Gefäss mit Wasser, worauf man das zur Analyse bestimmte Stück Eisen auf das Chlorsilber legt und das Gefäss wohl verschliesst, damit die Luft ausgeschlossen werde. Wird das Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, so geht die Operation etwas rascher. Das Eisen verbindet sich dabei mit dem Chlor im Silbersalze, welches zu metallischem Silber reducirt wird, und löst sich auf; der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff und Graphit bleibt auf dem reducirten Silberkuchen, von welchem es mit der grössten Leichtigkeit abgeschieden werden kann, liegen. Ist das Stück Eisen dick, so erfordert die Operation einige Zeit, wenn es vollständig zerlegt werden soll. 1 Th. reines Eisen erfordert zur Auflösung $5\frac{1}{3}$ Th. geschmolzenes Chlorsilber; aber man muss immer etwas mehr von letzterem nehmen*).

*) Ich habe mich mit Vortheil dieser Methode zur Untersuchung von unreinem Zinn und unreinem Zink bedient, von welchen, während

4. Man zerkleinert das zu analysirende Eisen, übergiesst es mit Wasser und fügt Jod hinzu. Dieses verbindet sich mit dem Eisen und macht den Kohlenstoff frei. Man wäscht die abgeschiedene Kohle zuerst mit ein wenig Wasser, darauf mit einer schwachen Kalilösung, und zuletzt wieder mit Wasser aus, worauf man sie im leeren Raum trocknet und glüht. Inzwischen ist doch diese Methode, in Betracht der geringen Sättigungscapacität und langsamen Einwirkung des Jods, am wenigsten zu empfehlen. — Aber welche von diesen Methoden man auch wählen mag, so bleibt doch niemals reine Kohle zurück, sondern die zurückbleibende schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kohle, Sauerstoff und Wasserstoff, und muss zur Bestimmung des wirklichen Kohlenstoffgehalts mit Kupferoxyd verbrannt werden, auf dieselbe Art, wie man den Kohlenstoffgehalt organischer Stoffe bestimmt.

Stahl ist ein kohlehaltiges Eisen mit geringerem Kohlenstoffgehalt als das Roheisen, und verbindet mit der Geschmeidigkeit des reineren Eisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Man kennt zur Bereitung des Stahls mehrere Methoden, und danach giebt es mehrere verschiedene Sorten von Stahl; alle aber bezwecken, das reinere Eisen mit einer gewissen Menge Kohlenstoff zu verbinden. Taucht man eine eiserne Stange einige Augenblicke in flüssiges Roheisen, so nimmt sie aus dem Roheisen Kohlenstoff auf und wird in Stahl verwandelt. Schmilzt man Roheisen einige Zeit lang unter einer Bedeckung von Schlacke, so verbrennt der Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade, und man bekommt Stahl, welchen man Rohstahl nennt. Dieser Stahl ist oft schlecht, weil der Prozess die gehörige Genauigkeit nicht erhalten kann. Man schmiedet dann den Rohstahl in schmale, dünne Stäbe aus, welche je 12 bis 15 ein oder mehrere Mal zusammengeschweisst, und endlich in viereckige schmale Stangen ausgeschmiedet werden, worauf der Stahl gegerbter Rohstahl genannt wird. Wenn Stangen von gutem, besonders manganhaltigem Eisen schichtweise mit Kohlenpulver in grosse, wohl verkittete Kasten gelegt und mehrere Tage der Weissglühhitze ausgesetzt werden, so

---

der Auflösung des reinen Metalls, Legirungen mit fremden Metallen oft in Form kleiner Krystalle abfallen.

nimmt das Eisen, ohne zu schmelzen, Kohlenstoff auf, und es findet sich beim Herausnehmen der Stangen, dass dieselben gänzlich in Stahl verwandelt sind. Es versteht sich, dass sowohl ein zu lange fortgesetztes, als ein zu kurzes Brennen einen zu harten oder zu weichen Stahl giebt, und dass also sowohl die zum Brennen nöthige Zeit, als die Temperatur, bei dieser Operation von der äussersten Wichtigkeit sind. Man nennt diesen Stahl Brennstahl oder Cementstahl; seine Oberfläche ist öfters mit einer Menge grösserer und kleinerer Blasen bedeckt, welche von gasförmigen Stoffen herzurühren scheinen, die das Eisen bei der gegenseitigen Verbindung aus der Kohle ausgetrieben hat. Anstatt das Eisen in Kohlenpulver zu cementiren, bereitet Macintosh Brennstahl, indem er das Eisen in einem langsam fortschreitenden Strom von Kohlenwasserstoffgas (von der Art, die man zur Gasbeleuchtung anwendet) erhitzt. Es wird dadurch weit geschwinder in Stahl verwandelt, und indem man den Zufluss des Gases hemmt und die Hitze fortsetzt, vertheilt sich die Kohle gleichförmiger. Das Eisen zerlegt das Gas, nimmt Kohle daraus auf und kann zuletzt in Gusseisen verwandelt werden.

Wenn Brennstahl, dessen äussere Theile immer kohlehaltiger als die inneren sind, unter Bedeckung von Glaspulver in einem Tiegel geschmolzen wird, so bekommt man Gussstahl, welcher vor dem Brennstahl den Vorzug hat, dass er durch seine ganze Masse hindurch von gleichartiger Beschaffenheit ist und sich also zu Instrumenten und polirten Arbeiten vorzüglich eignet.

Obgleich eine gewisse Menge Kohlenstoff zur Güte des Stahls nothwendig ist, so ist dieses doch nicht allein hinreichend, um den besten Stahl hervorzubringen, sondern es ist dazu noch eine kleine Beimischung von Mangan und Phosphor und vielleicht auch Arsenik nöthig. Daher geben alle manganhaltigen Erze ein zur Stahlbereitung besser passendes Eisen, als die, welche kein Mangan enthalten, und daher hat die Erfahrung von Alters her gelehrt, dass Kohle aus thierischen Stoffen, in gewissem Verhältniss zu den Holzkohlen gemischt, bei der Stahlbereitung einen besseren Stahl giebt, als die Holzkohle allein. Vauquelin fand bei der Analyse einiger guten Stahlsorten Mangan, Phosphor, Kiesel

und Magnesium, obgleich die letzteren in sehr geringen Mengen. Faraday und Stodart haben vor Kurzem gezeigt, dass ein sehr geringer Zusatz von Rhodium oder Silber zum Stahl diesen in sehr bedeutendem Grade verbessert, was besonders für schneidende Instrumente wichtig ist, und Berthier hat das Nämliche vom Chrom erwiesen. Rhodium kann seiner Seltenheit wegen nicht allgemein angewandt werden, aber das Silber ist hierzu um so leichter anwendbar, da nicht mehr als $\frac{1}{500}$ vom Gewicht des Stahls an Silber hierzu nöthig ist, welches in keinem bedeutenden Grade den Preis des Materials erhöht.

Der Stahl hat eine hellere Farbe als das Eisen. Sein specifisches Gewicht ist 7,8 bis 7,9. Er kann in der Rothglühhitze nicht mit der Leichtigkeit wie das Eisen behandelt werden, und erfordert bei seinem Aushämmern viele Vorsicht. Enthält er zu viel Kohlenstoff, so zerspringt er unter dem Hammer in kleine Stücke. Er lässt sich leichter als Eisen zerbrechen, und seine Bruchflächen sind nicht, wie die des Eisens, uneben und höckerig, sondern ebener, feinkörnig und von hellerer Farbe. Wenn der glühende Stahl schnell abgekühlt wird, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, so wird er hart und kann, ohne zu zerspringen, nicht mehr gebogen werden. Er ritzt jetzt Glas und wird von der Feile nicht mehr angegriffen. Bei diesem Verfahren, bekannt unter dem Namen das Härten des Stahls, springt der an ihm haftende Glühspan ab und seine Oberfläche wird rein, was nicht bei dem Eisen der Fall ist, das ausserdem bei einer ähnlichen Behandlung weich bleibt. Wird der so gehärtete Stahl erhitzt, so verliert er seine Härte, nach Maassgabe der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt war. Ein Messer, z. B. dessen Schneide zu hart ist, wird weicher, wenn es in ein eben aus dem Backofen herausgenommenes Brot gesteckt und mit demselben zugleich der Abkühlung überlassen wird. Um nach den verschiedenen Zwecken, wozu der Stahl angewandt werden soll, seine Härte einzurichten, reinigt und schleift man seine Oberfläche nach dem Härten blank, erhitzt ihn darauf und beurtheilt nach der Farbe des Anlaufens, welchen Grad von Härte der Stahl besitzen soll. Das Anlaufen, welches eigentlich eine Oxydation ist, wobei das feine Häutchen mit den Farben des Regenbogens spielt, fängt mit dem Stroh-

gelben an, geht darauf zum Goldgelben mit eingestreuten Purpurstreifen über, worauf es purpurfarben, violett und endlich blau wird; bei dem Glühen verschwindet diese Farbe gänzlich, während sich eine dickere Lage von schwarzem Oxyd bildet. Diese Farben leiten den Künstler, und bestimmen, wann er den erwärmten Stahl herausnehmen soll. Die erste gelbe Anlauffarbe passt für Meissel und andere schneidende Instrumente, die zur Bearbeitung des Eisens bestimmt sind; Goldgelb und anfangendes Purpurroth für Meissel und Werkzeuge für weichere Metalle; Purpurroth für Messer und Werkzeuge zur Handarbeit, und Veilchenblau und Blau für Uhrfedern, die erst bei dieser Behandlung ihren rechten Grad von Elasticität erhalten. Da der Stahl in seinem gehärteten Zustande nicht die Zähigkeit des Eisens hat, so schweisst man gewöhnlich Stahl mit weichem Eisen zusammen, und bisweilen verwandelt man die Oberfläche von schon fertigen Eisenarbeiten dadurch in Stahl, dass man sie in Wolle oder Hornspäne einwickelt und eine Weile damit glüht, worauf sie herausgenommen, gehärtet und polirt werden. Nach Gautier kann man schon fertige eiserne Gegenstände leicht in Stahl verwandeln, wenn man sie in gepulverte Bohr- oder Drehspäne von Gusseisen einpackt und glüht. Die Stahlbildung soll auf diese Weise schneller und bei geringerer Hitze vor sich gehen, als nach der gewöhnlichen Methode.

In Ostindien wird eine Art Stahl bereitet, welche unter dem Namen Wootz aus Bombay eingeführt wird, und vor anderem Stahl verschiedene vorzügliche Eigenschaften besitzt. Faraday hat gefunden, dass dieser Stahl eine kleine Portion Aluminium und Kiesel enthält, und hat ihn nachzumachen gelehrt. Faraday und Stodart fanden, dass, wenn ein Roheisen von grossem Kohlegehalte (das von ihnen angewandte war mit einer neuen Menge Kohle geschmolzen und enthielt 5,64 Proc. Kohlenstoff) gepulvert wird, dann mit reiner Thonerde gemengt und bei einem zum Schmelzen des Eisens nöthigen Feuergrade lange erhitzt wird, das Aluminium sich reducirt, und man ein weisses, feinkörniges und sprödes Korn erhält, welches bei ihren Versuchen nach dem Auflösen 6,4 Proc. Thonerde gab. 70 Th. Brennstahl wurden bei einem Versuche mit 4 Th. dieser Legirung, und bei einem anderen 50 Th. Stahl mit 6,7 Th. derselben Legirung geschmolzen.

Beide Versuche gaben einen Regulus, welcher in allen Stücken dem Wootz ähnlich war. Dieser Stahl hat die Eigenschaft, wenn er nach dem Aushämmern mit schwacher Schwefelsäure geätzt wird, dunkle und helle Adern zu zeigen, welches Verfahren man das Damasciren nennt, weil solche Säbelklingen vorzüglich in Damascus verfertigt wurden. Die Ursache dieser Damascirung, die durch das Schmelzen nicht zerstört wird, sondern nach dem Aushämmern wiederkommt, leitet Faraday aus einer Krystallisation im indischen Stahl her, wobei die Krystalle unter dem Hammer ausgedehnt werden, ohne dass ihre Umrisse mit dem Uebrigen zusammenlaufen, und dann bei dem Aetzen mit schwacher Schwefelsäure sichtbar werden. Bréant hat indess zu zeigen gesucht, dass Aluminium kein nothwendiger Bestandtheil von damascirtem Stahl sei, und er hat von 100 Theilen Stabeisen und 2 Theilen gebranntem Kienruss einen guten Gussstahl zusammengeschmolzen, der nach dem Ausschmieden durch Aetzung mit Säure damascirt wurde. 100 Th. graues Gusseisen, gemengt mit einem Oxyd, welches durch Glühung von 100 Th. Drehspänen von demselben Gusseisen gebildet war, und geschmolzen, gaben ebenfalls einen ähnlichen Stahl. In Europa hat man seit langer Zeit den Damascenerstahl nachgemacht, indem man annahm, dass seine Figuren durch Zusammenschweissung von Eisen und Stahl entständen. Man schweisst Stangen von Stahl und geschmeidigem Eisen, welche spiralförmig zusammengedreht werden, zusammen, woraus man Säbelklingen, Messer u. a. m. bildet. Wenn man mit einer Säure die Oberfläche dieses Stahls bestreicht, so wird das reine Eisen blank, aber auf dem Stahl bleibt ein Ueberzug von Kohle zurück, wodurch die Arbeit eine wellenförmig schwarzgestreifte Oberfläche bekommt, weil durch diese Operation reines Eisen und Stahl in wellenförmigen Streifen neben einander zu liegen kommen. Je mehr Stücke man zusammengelegt hat, und je länger sie ausgestreckt werden, um so dichter und feiner werden die Wellen, und umgekehrt.

Der Engländer Mushet hat die verschiedenen Mengen Kohlenstoff, die das Eisen unter diesen verschiedenen Abstufungen seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff enthält, zu bestimmen gesucht, und nach seinen Versuchen findet sich in geschmeidigem Gussstahl 0,012 Kohlenstoff, in gewöhnlichem

Gussstahl 0,01, in härterem Stahl 0,011, in brüchigem Stahl 0,02, in weissem Roheisen 0,04, in fleckigem Roheisen 0,05, und in schwarzem Roheisen 0,067.

Boreisen. Mit Bor scheint sich das Eisen nur schwer verbinden zu können, wenigstens nicht in bedeutender Menge. C. Descotils und L. Gmelin geben an, dass Eisen, mit Borsäure und Kohlenpulver zusammengeschmolzen, sich mit Bor verbunden, eine weissere Farbe erhalten, und seine Geschmeidigkeit beibehalten habe; aber Arfvedson hat keine solche Verbindung erhalten können, als er in einer Esse borsaures Eisen mit Kohlenpulver behandelte. Als borsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, bekam derselbe eine weisse, metallische Masse, die sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöste, und Borsäure und Eisenoxydul wiedergab; aber wenn sie mit Wasser gekocht wurde, zog dieses Borsäure aus und es blieb reines metallisches Eisen zurück. Lassaigne dagegen will auf diesem Wege ein wirkliches Boreisen erhalten haben. Er fällte neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit einer Auflösung von Borax, presste die Flüssigkeit aus dem Niederschlage aus, formte daraus einen Cylinder und setzte diesen, nach dem Trocknen, in einem Strome von Wasserstoffgas der Weissglühhitze aus. Das so erhaltene Boreisen war silberweiss, hatte einen silberweissen glänzenden Bruch, von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wurde es nur schwierig aufgelöst, angeblich, weil abgeschiedenes Bor die weitere Einwirkung hinderte. Aber wie sich dieses Boreisen zu kochendem Wasser verhalten hätte, hat Lassaigne nicht untersucht. Er fand es aus 77,40 Proc. Eisen und 22,57 Bor zusammengesetzt, was aber der Zusammensetzung des gefällten borsauren Eisenoxyds nicht entspricht.

Kieseleisen. Mit Kiesel verbindet sich das Eisen leicht, wenn Kieselsäure mit Eisenfeilspänen und Kohlenpulver geschmolzen wird. Die Verbindung ist, nach dem verschiedenen Kohlenstoffgehalt, spröde oder geschmeidig. Kiesel scheint der Geschmeidigkeit des Eisens nicht zu schaden und die Legirung bleibt an der Luft unverändert, wenn der Gehalt des ersteren 5 oder 6 Procent nicht übersteigt. Ich habe Kieseleisen gehabt, welches nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure 19 Procent Kieselsäure gab, und dieses Eisen war

sehr weich und liess sich kalt zu dünnen Blechen aushämmern.

Legirungen des Eisens. Das Eisen ist fähig, sich mit den meisten anderen Metallen zu vereinigen. Mit *Kalium* und *Natrium* verbindet es sich bei einer höheren Temperatur und schmilzt dann leichter als reines Eisen, besonders wenn es mit der Luft in Berührung steht. Die Verbindung wird von der Luft und dem Wasser zersetzt.

Mit *Beryllium* soll sich, nach Stromeyer, das Eisen auch leicht verbinden können, wenn Beryllerde, Kohlenpulver und Eisenfeilspäne zusammengeschmolzen werden. Mit *Calcium* habe ich durch eine ähnliche Zusammenschmelzung keine recht deutliche Legirung hervorbringen können. Mit *Magnesium* erhielt ich eine deutlichere Spur einer Verbindung. Dass sich das Eisen mit *Aluminium* verbindet, haben wir aus dem Vorhergehenden gesehen.

Mit *Selen* verbindet sich das Eisen leicht, wenn es in glühendem Zustande von Selendämpfen getroffen wird; das Eisen entzündet sich, und fährt zu glühen fort, so lange es etwas Selen absorbirt. Das gebildete Seleneisen ist dunkelgrau, mit einem Stich in's Gelbe, metallischglänzend, hart, spröde und im Bruch körnig. Vor dem Löthrohr erhitzt, giebt es Selen ab, und schmilzt nach einer Weile zu einer schwarzen Kugel von glasigem Bruch. Das Seleneisen wird mit Entwickelung von Selenwasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Mischt man das Pulver dieses Seleneisens mit mehr Selen, und erhitzt es, bis der Ueberschuss von Selen abdestillirt ist, so bekommt man ein mit mehr Selen, verbundenes Eisen, welches von Chlorwasserstoffsäure nicht mehr aufgelöst wird, und in strengem Feuer seinen Ueberschuss von Selen abgiebt.

Das *Tellureisen* ist noch nicht genau untersucht. Man erhält es leicht, wenn tellurigsaures Eisenoxyd bei gelinder Hitze mit Wasserstoffgas reducirt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Tellurwasserstoffgas und, wenn das Salz überschüssige tellurige Säure enthielt, mit Zurücklassung von Tellur aufgelöst.

Mit *Arsenik* vereinigt sich das Eisen leicht; die geschmolzene Verbindung ist spröde und, bei einem grösseren Arsenikgehalt, unmagnetisch. Erhitzt man 100 Th. Eisenspäne

späne mit 200 Th. Arsenik in einer Retorte bis zum Glühen, so behalten sie, ohne zu schmelzen, 136 Th. Arsenik zurück. — In der Natur kommt ein Arsenikeisen vor, welches weiss, krystallinisch und spröde ist, und aus 1 At. Eisen und 2 At. Arsenik, $FeAs^2$, besteht. Es bricht bei Reichenstein in Schlesien, wo es zur Gewinnung eines sehr grossen Theils der im Handel vorkommenden arsenigen Säure gebraucht wird. Im Mineralreich findet sich ferner ziemlich häufig eine Verbindung von Schwefeleisen mit Arsenikeisen, bekannt unter dem Namen Arsenikkies oder Misspickel. Es ist ein weisses, metallisch glänzendes, öfters in Rhombenoctaëdern krystallisirt vorkommendes Mineral. Das Eisen ist darin zwischen Arsenik und Schwefel gleich vertheilt, welche, in Säuren verwandelt, jedes für sich mit dem Eisenoxydul, das sich vom ganzen Eisengehalt bilden könnte, ein neutrales Salz geben würden. Es enthält also, gleich den entsprechenden Nickel- und Kobalt-Verbindungen, ein Atom von jedem Element, und seine Zusammensetzung kann durch $FeS^2 + FeAs^2$ ausgedrückt werden. Erhitzt man den Arsenikkies in einem Destillationsapparat bis zum Glühen, so giebt er zuerst ein wenig Schwefelarsenik, dann metallisches Arsenik, und es bleibt endlich Eisensulfuret, und zwar arsenikfrei, zurück.

Das Eisen kann sich mit *Chrom* verbinden, und dieses wird nicht selten in dem Eisen getroffen, welches von chromhaltigen Erzen gewonnen war, aber das meiste kann bei dem Frischen abgeschieden werden. Berthier hat versucht, Chrom mit Stahl zusammenzuschmelzen. Er mengte 10 Theile natürliches Chromeisen mit 6 Theilen Eisen-Glühspan und 10 Theilen metallfreiem Glase, und schmolz das Gemenge bei der zu Eisenproben nöthigen Hitze in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel, wobei er 7 Th. Chromeisen in Form eines geflossenen Königs erhielt. Dieser wurde darauf in einem solchen Verhältniss mit Stahl verbunden, dass dieser einen Gehalt von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Procent Chrom enthielt. Der Stahl schien sehr gut zu sein, und hatte dieselbe Eigenschaft, wie der indische, eine Damascirung zu zeigen, wenn eine polirte Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Berthier glaubt, dass dieser Stahl zu Säbelklingen und schneidenden Instrumenten mit vielem Vortheil angewandt werden könne.

Das Eisen verbindet sich leicht mit *Molybdän.* Die Verbindung von gleichen Theilen ist hart, spröde und bläulichgrau von Farbe, hat einen feinkörnigen Bruch, und schmilzt vor dem Löthrohr. 1 Th. Eisen mit 2 Th. Molybdän hat eine hellgraue Farbe, schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird vom Magnet angezogen, ist spröde und hat einen feinkörnigen Bruch.

Auch mit *Wolfram* kann das Eisen zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist hellbraun, hart, im Anfühlen rauh, spröde und dicht im Bruch.

Mit *Antimon* kann sich das Eisen verbinden, aber in offenem Feuer verdampft das Antimon. Die Verbindung ist weiss, hart, spröde und von einem geringeren eigenthümlichen Gewicht, als das Mittel von beiden Metallen. Antimon scheint mehr als andere Metalle zur Entfernung der magnetischen Kraft des Eisens beizutragen.

Mit *Tantal* verbindet sich das Eisen leicht, wenn die Tantalsäure mit Eisenfeilspänen in einem Kohlentiegel zusammengeschmolzen wird; die Verbindung ist so hart, dass sie Glas ritzt, ungeschmeidig und sehr schwer zu zerschlagen. Sie giebt ein dunkelbraunes Pulver, wird in Säuren aufgelöst und hinterlässt pulverförmiges Tantalmetall.

Mit *Titan* scheint das Eisen nicht zusammenschmelzbar zu sein. Bei mehreren der von Faraday und Stodart angestellten Versuche, um titansaures Eisenoxyd mit Kohlenpulver, oder Mischungen von Titansäure mit Eisen und Kohle zu reduciren, haben sie im geschmolzenen Regulus nicht die geringste Spur von Titan gefunden. Vauquelin und Hecht haben eine hellgraue, mit gelben metallischen Punkten eingesprengte Masse erhalten, die nicht geschmolzen werden konnte, und welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan ansahen.

Mit *Gold* verbindet sich das Eisen leicht, sowohl das geschmeidige Eisen, als das Roheisen und der Stahl. 11 Th. Gold mit 1 Th. Eisen geben eine sehr geschmeidige, graugelbe, beinahe weisse Verbindung von 16,885 spec. Gewicht, welches geringer als das Mittel des spec. Gewichts beider vor der Verbindung ist. Nach Hatchett's Berechnung geben 1000 Volumentheile vor der Zusammenschmelzung nach derselben 1014,7 Theile. Die Legirung von 3 Theilen Eisen mit 1 Theil

Gold hat Silberfarbe und wird vom Magnet angezogen. Feinere Stahlarbeit kann mit Gold gelöthet werden.

Sowohl Eisen als Stahl schmelzen mit *Platin* leicht zusammen. Gleiche Theile bilden, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine vortreffliche Politur annimmt, und die an der Luft nicht anläuft. Ihre Farbe eignet sie besonders zu Spiegeln. Ihr spec. Gewicht ist 9,862. $4\frac{1}{2}$ Th. Platin mit 1 Th. Stahl geben ein geschmeidiges Metall von 15,88 spec. Gewicht. 8 Th. Stahl mit 1 Th. Platin ist auch geschmeidig, bekommt aber bei dem Poliren eine damascirte Oberfläche. $1\frac{1}{2}$ Proc. Platin in dem Stahl scheint seine Eigenschaften als Stahl zu erhöhen. Die Legirungen des Platins mit Stahl verändern sich nicht an der Luft. Platin lässt sich mit Eisen zusammenschweissen. Faraday und Stodart schweissten Dräthe der beiden Metalle zusammen und behandelten sie wie Damascenerstahl, wobei sie eine schöne Damascirung erhielten.

Mit *Iridium* und *Rhodium* schmelzen Eisen und Stahl zusammen. Faraday und Stodart fanden, dass, wenn man Gussstahl mit 1 bis 2 Proc. Rhodium zusammenschmilzt, dieser weit härter wird als der beste Wootz, und seine Zähigkeit behält. Diese Verbindung scheint also für schneidende Instrumente der beste Stahl zu sein.

Mit *Silber* schmelzen Eisen und Stahl sehr leicht zusammen, aber sie trennen sich bei dem Erstarren, und durch eine Art Saigerung werden Silberkugeln rund um die Oberfläche der Mischung ausgepresst. Wird diese Verbindung ausgehämmert und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen, so sieht man, dass sie nichts anderes als ein zusammengewirktes Gewebe von neben einander liegenden Stahl- und Silberfäden ist, das ein eigenes Ansehen hat. Auch wenn das Silber nicht mehr als $\frac{1}{400}$ vom Gewicht des Eisens ausmacht, sieht man, dass es mit dem Silber nicht chemisch verbunden ist. Die Masse rostet schnell an der Luft, was von einer elektrischen Wirkung zwischen den beiden Metallen, die hierin getrennt liegen, abzuhängen scheint. Wird Gussstahl mit $\frac{1}{500}$ seines Gewichts Silber zusammengeschmolzen, so verbinden sie sich mit einander vollkommen, und kein Zeichen von abgeschiedenem Silber lässt sich, selbst mit dem besten Vergrösserungsglase, mehr entdecken. Der so

erhaltene Stahl ist weit besser als der beste Gussstahl und Wootz, und giebt an Güte der Verbindung mit Rhodium nichts nach. Faraday und Stodart haben versucht, Stahl mit Silberblättern zu belegen und ihn durch Cementiren damit zu verbinden; aber das Silber schmolz an der Oberfläche, ohne einzudringen.

Das Eisen lässt sich mit *Quecksilber* nicht direct amalgamiren. Ein Zusatz eines fremden Metalls befördert die Amalgamation. Wird blankes Eisen in ein Kaliumamalgam eingetaucht, so wird die Oberfläche des Eisens sehr stark amalgamirt und das Amalgam bleibt anhängen, so lange es Kalium enthält; aber wird es in Wasser getaucht, so, dass das Kalium weggeführt wird, so scheidet sich das Quecksilber ab, und lässt die Oberfläche des Eisens eben so polirt wie vorher. Ein Amalgam von Zinn und Eisen wird erhalten, wenn verzinntes Eisen mit kochendem Quecksilber digerirt wird, bis das Eisen seinen Zusammenhang verloren hat und die Masse überall gleich gemischt ist. Sie ist silberweiss, zähe, beinahe geschmeidig und wird vom Magnet angezogen. Man hat angegeben, dass ein Amalgam von Eisen erhalten würde, wenn ein Gemenge von Eisenfeilspänen, Alaun und Quecksilber erst trocken und dann mit Wasser zusammengerieben werde. Man hat auch vorgeschrieben, ein Amalgam aus gleichen Theilen Zink und Quecksilber zu bilden, die mit der Hälfte ihres Gewichts reinen Eisenfeilspänen zusammengerieben werden, wozu nach einer Weile Eisenchlorid gesetzt wird, um das Zink auszuziehen, und worauf die Masse mehrere Male nach einander mit neuen Mengen desselben gerieben wird. Die Masse wird nachher in einen Tiegel eingestampft, mit Talg bedeckt und so lange erhitzt, bis der Talg in Kohle verwandelt ist. Das Amalgam ist hart wie Antimon, im Bruch körnig, rostet nicht und wirkt nicht auf den Magnet.

Mit *Kupfer* verbindet sich das Eisen sehr schwer; die Verbindung ist grau, geschmeidig und kaltbrüchig. Man behauptet, dass eine kupferne Münze, in einen Hohofen hineingeworfen, den ganzen Abstich, d. i. alles in einer Zeit zu vergiessende Roheisen, für die Anwendung zu Stabeisen untauglich machen soll. Die Verbindung ist magnetisch, auch wenn sie nur $\frac{1}{10}$ Eisen enthält. Nach Levasseur soll das

mit Kupfer legirte Eisen zäher sein als anderes, und seine Sprödigkeit nur zwischen der braunrothen und der dunkelrothen Glühhitze eintreten, über und unter welchen Temperaturen es sich sehr gut schmieden lassen soll.

Wismuth verbindet sich nur schwierig mit Eisen; aber schon ein sehr geringer Eisengehalt macht das Wismuth magnetisch.

Wenn Eisen mit *Zinn* zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Bergman's Versuchen, zwei getrennte Lagen von Metalllegirung; die eine enthält auf 1 Th. Eisen 21 Th. Zinn, ist geschmeidig, etwas härter als Zinn und von einer dunkleren Farbe als dieses; die andere besteht aus 2 Th. Eisen und 1 Th. Zinn, ist etwas geschmeidig und so hart, dass das Messer sie nicht ritzen kann. Lassaigne hat eine krystallisirte Legirung von Zinn und Eisen beschrieben, die sich bildet, wenn das Spiegelamalgam, zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn, in eisernen Retorten destillirt wird. Es bildet sich auf dem Boden des eisernen Gefässes, und setzt sich in dem Zinn ab, welches in geschmolzenem Zustande davon abgegossen werden kann, wiewohl die Legirung dennoch mit Zinn bedeckt bleibt. Dieses lässt sich jedoch dadurch leicht wegnehmen, dass die Legirung in kochender Salzsäure wenig, und in Salpetersäure gar nicht löslich ist, vermittelst deren man also das reine Zinn entfernen kann. Diese Legirung besteht aus kleinen, glänzenden Krystallen, die 5 bis 8 Millimeter lang, und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Millimeter dick sind, und Glanz und Farbe von polirtem Stahl haben. Ihr spec. Gewicht bei $+ 18^0$ ist 8,733; sie sind spröde und schmelzen erst in starker Weissglühhitze. Ihr Pulver, in eine Lichtflamme geworfen, verbrennt mit schönem Funkensprühen. In Königswasser sind sie auflöslich, und bestehen aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn. Diess stimmt fast genau mit der Formel $SnFe^3$ überein.

Mit Zinn überzogene Eisenbleche werden zu einer Menge von Bedürfnissen angewandt. Die Eisenbleche werden auf folgende Art verzinnt: das Eisen wird in verdünnte Schwefelsäure gelegt, um das Oxydhäutchen abzulösen; darauf wird das Blech mit Sand gescheuert, und alsdann zuerst in geschmolzenen Talg und darauf in Zinn gestellt, welches unter einer Decke von Talg geschmolzen ist. Die ganze Masse

des Eisens wird dabei vom Zinn durchdrungen, so dass, wenn das Blech nach einiger Zeit herausgenommen wird, dasselbe durch und durch zinnhaltig ist. Auf der Oberfläche bleibt eine dünne Lage von Zinn zurück, welche das Eisen bedeckt. Je reiner das Zinn war, um so polirter fällt die Oberfläche des Zinnes aus. In England wendet man das sogenannte *Grain tin* (Siehe S. 331) dazu an, aber in anderen Ländern bedient man sich des Blockzinns, welches einen unebenen, durchaus nicht polirten Ueberzug giebt, der, um eine glatte Oberfläche zu bekommen, mit einem polirten Hammer geschlagen werden muss. Vor einigen Jahren erfand der Franzose Alard eine Methode, dem verzinnten Eisenblech eine krystallinische Oberfläche zu geben, welches er *Moiré métallique*, Metall-Atlas, nannte. Dieses wird so gebildet, dass man die Blechplatte erhitzt, bis das Zinn auf ihrer Oberfläche geschmolzen ist, wonach es auf der einen Seite durch Uebergiessen mit Wasser abgekühlt wird. Das Zinn schiesst dann in krystallinischen Verzweigungen an, ähnlich dem Eise auf unseren Fensterscheiben; die Krystallisation ist aber nicht sogleich sichtbar, weil sie von dem zuerst erstarrten Metallhäutchen verdeckt ist. Je schneller die Abkühlung geschieht, um so kleiner werden diese Krystallverzweigungen, wodurch es also gänzlich von dem Willen des Künstlers abhängt, mit der Temperatur des abkühlenden Wassers ihre Grösse zu bestimmen. Wird das Blech an einem Punkt so erhitzt, dass das Zinn von diesem gegen die Peripherie zu schmilzt, so entsteht ein Krystallstern, der diesen Fleck zum Mittelpunkt hat. Mit einem in Zinn eingetauchten Löthkolben kann man auf der hinteren Seite Buchstaben oder Figuren zeichnen, die auf der entgegengesetzten sichtbar werden. Man bedeckt das Blech mit Harz auf der Seite, wo die Zeichnung angebracht werden soll, und der Löthkolben muss so heiss sein, dass das Zinn bei dessen Berührung schmilzt. Um die Krystallisation darzustellen, bestreicht man die entgegengesetzte Seite mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, das nicht sehr concentrirt sein darf, weil dann die ganze Zinnbedeckung leicht abgelöst wird, und wenn die Krystalle mit hinreichendem Glanz hervorgetreten sind, taucht man das Blech in reines Wasser ein; es wird dann einige Male mit etwas kau-

stischer Kalilauge überstrichen, um das dünne Häutchen von Zinnoxyd, welches das Wasser öfters aus der Säure niederschlägt, wegzunehmen, wonach das Blech mit reinem Wasser wieder abgespült wird. Um die Krystallfiguren glänzend zu erhalten, muss das Blech nachher mit einem durchsichtigen Firniss überzogen werden. Die Ursache, warum die Säure nur die nicht krystallinische Bedeckung zuerst ablöst, ist, dass schnell erstarrte und unregelmässig krystallisirte Theile von allen Auflösungsmitteln eher aufgelöst werden, als die regelmässig krystallisirten. Man kann sich einer jeden beliebigen Säure, die Zinn auflöst, zum Hervorbringen der Krystallisationen bedienen, und dabei das Blech in die Säure legen, welche indessen sehr verdünnt sein muss; aber man macht es am sichersten nach der hier angeführten Methode. Nach Wagenmann's Angabe bewirkt $\frac{1}{500}$ Silber oder $\frac{1}{200}$ Kupfer, im Zinn aufgelöst, eine vorzügliche Neigung zur Krystallisation. Von dem, was ich über den Unterschied zwischen englischem Blech und dem in anderen Ländern verfertigten angeführt habe, wird man leicht einsehen, dass nur das englische zur Gewinnung eines schönen Metall-Atlases dienlich sein kann, welches die Erfahrung auch bestätigt hat.

Eisen lässt sich mit *Blei* schwer verbinden; werden sie zusammengeschmolzen, so bekommt man, nach Guyton's Versuchen, zwei verschiedene Lagen, von welchen die obere Eisen ist, welches ein wenig Blei enthält, die untere aber Blei, mit einer geringen Beimischung von Eisen. Muschenbroeck giebt an, dass es ihm gelungen sei, 400 Th. Eisen mit 134 Th. Blei zusammenzuschmelzen, und dass eine Verbindung von 10 Th. Eisen und 1 Th. Blei nur ein specifisches Gewicht von 4,25 habe.

Zink kann mit Eisen nicht zusammengeschmolzen werden, weil das Zink verfliegt, ehe das Eisen schmilzt. Aber man kann, nach Malouin, Eisenbleche mit Zink überziehen und durchdringen, wenn sie in einem mit geschmolzenem Zink angefüllten Gefässe einige Zeit gehalten werden. Nach Hollunder's Versuchen bekommt man eine weisse, spröde, metallische Masse, wenn man ein Gemenge von gestossenem Gusseisen und Zink in einem vor dem Zutritt der Luft verschlossenen Gefässe einige Zeit glühet. Die Verbindung lässt sich zu nichts anwenden.

Mit *Nickel* verbindet sich das Eisen leicht. Diese Verbindung kommt im Meteoreisen gediegen vor, in welchem das Eisen 3 bis 10 Procent Nickel enthält*). Wird ein solches Nickeleisen mit Salpetersäure gelinde geätzt, so sieht man krystallinische Figuren darauf entstehen, und lässt man die polirte Oberfläche blau anlaufen, so entstehen darauf gelbe Krystallzeichnungen, was gewöhnlich sehr schön ausfällt. Diese Verbindungen können künstlich nachgemacht werden. Sie sind geschmeidig, aber sie fangen bei einem Gehalt von beinahe 10 Procent Nickel an, die Geschmeidigkeit zu verlieren. Sie rosten weniger leicht als Eisen. Wenn dagegen Nickel mit Stahl zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine grosse Neigung hat, sich mit Rost zu überziehen.

Das Eisen verbindet sich durch Zusammenschmelzen mit *Kobalt*; die Verbindung ist hart und magnetisch. Es ist nicht bekannt, welchen Einfluss das verschiedene Verhältniss des Kobaltgehalts auf die Geschmeidigkeit des Eisens haben kann.

Durch seine Anwendbarkeit zu so vielen Bedürfnissen und Beschäftigungen der Menschen ist das Eisen ein ganz unentbehrliches Metall. Seine Anwendungen in metallischer Form sind allgemein bekannt. Im oxydirten Zustande sowohl als in Form von Salzen, wird es ausserdem zu mehreren ökonomischen, technischen Zwecken, und in den Künsten zum Färben, Malen u. s. w. angewandt. In der Medicin ist es eins unserer kräftigsten stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem grössten Vortheil sowohl äusserlich als innerlich angewandt werden. Das Eisenoxydhydrat und die Eisenoxydsalze übertreffen dabei an Wirksamkeit das Oxydul und die Oxydulsalze, wie man aus einer ziemlich allgemein übereinstimmenden Erfahrung gelernt hat. Durch ihre stärkende und reizende Kraft schaden Eisenmittel allen denjenigen, welche an chronischen Krankheiten leiden, die ihren Grund in einer Inflammation eines gewissen Theils, mit oder ohne fortdauernde

*) Im Allgemeinen giebt man den Nickelgehalt zu klein an, weil man das Nickeloxyd mit Ammoniak vom Eisenoxyd abgeschieden hat, welches, so wie ich es beim Nickeloxyd angeführt habe, eine nicht unbedeutende Menge von letzterem, mit dem Eisenoxyd chemisch verbunden, unaufgelöst zurücklässt.

Eiterung, haben, z. B. in den ersten Stadien der Schwindsucht, bei gewissen Arten von Hämorrhoiden u. s. w., aber die Erfahrung hat gelehrt, dass diese schädlichen Wirkungen des Eisenoxyds durch Zusatz einer mässigen Dosis Alkali aufgehoben werden, ohne dass die stärkende Kraft deswegen bedeutend verringert wird.

19. Mangan. (*Manganium.*)

Das Mangan kommt in beträchtlicher Menge in einer grossen Anzahl von Fossilien vor; das zur Bereitung des Sauerstoffgases dienende Mineral, der Braunstein, macht eines seiner reichsten Erze aus. Man findet es auch als Bestandtheil organischer Stoffe. Fourcroy und Vauquelin haben es in den Knochen gefunden, und man trifft es öfters in der Asche von Gewächsen an.

Der Braunstein ist schon früh bekannt gewesen, aber seine Zusammensetzung blieb bis zu Scheele's Zeiten unbekannt. Scheele beschrieb ihn, in den Abhandlungen der königl. schwedischen Academie der Wissenschaften für das Jahr 1774, als eine eigene Erde, die sich, nach der damaligen Art, sich auszudrücken, in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit dem Brennbaren verbinden könne, und J. G. Gahn bewies später, dass diese Erde zu einem Metall reducirbar sei, welchem er den Namen Magnesium gab, weil man Braunstein im Lateinischen *Magnesia nigra* zu nennen pflegte. Da man später eine Verwechselung mit dem Namen Magnesia befürchtete, nannte man es Manganesium; aber da die Entdeckung des metallischen Radicals der Talkerde, Magnesium, seit dieser Zeit gemacht und bestätigt worden ist, so hat man den von deutschen Chemikern vorgeschlagenen Namen Manganium für den im Braunstein befindlichen metallischen Körper angenommen.

Das Mangan ist eins von den Metallen, die den Sauerstoff am stärksten zurückhalten. Nach Gahn geschieht seine Reduction mit Kohlenpulver in einem mit Kohle ausgefütterten und lutirten Tiegel. Es erfordert eine äusserst strenge und anhaltende Gebläsehitze und gewöhnlich ein Blasen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden. Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen, so dass es schwer hält, es in einem wohlgeflossenen, grösseren Korne zu erhalten. Nach John's Vorschrift erhält man es

auf folgende Art: Kohlensaures Manganoxydul wird in einem verschlossenen Gefässe geglüht, das davon erhaltene Oxydul mit Oel gemischt und in einem bedeckten Tiegel zu Kohle gebrannt, welches einige Male wiederholt wird. Die kohlige Masse wird feingerieben und nachher mit etwas Oel zu einem harten Teige gebildet. Dieser wird in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gelegt und der übrigbleibende Raum mit Kohlenpulver gefüllt. Der Tiegel wird eine halbe Stunde erhitzt, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zersetzen, worauf er lutirt und dann $1\frac{1}{2}$ Stunden lang der heftigsten Hitze, die der Tiegel ertragen kann, ausgesetzt wird. Man bekommt dann eine zusammengeschmolzene Metallkugel, die jedoch mit Kohlenstoff und Kiesel von der Asche der Kohlen sehr verunreinigt ist. John empfiehlt, es mit Borax in einem Kohlentiegel umzuschmelzen, wovon das Manganmetall nur wenig oxydirt wird. Es wird dadurch leichtflüssiger, bekommt einen grösseren Glanz und wird so von Kohle befreit, dass es, nach Auflösung in Säuren, kein schwarzes Pulver zurücklässt; aber es ist dabei nicht entschieden, ob das Metall nicht statt dessen eine kleine Menge von Bor enthalte.

Das Mangan hat eine in's Graue fallende Silberfarbe, der des harten Gusseisens ähnlich. Es giebt in feuchter Luft, oder wenn es mit feuchten Fingern berührt wird, einen unangenehmen Geruch, dem ähnlich, der sich verbreitet, wenn Gusseisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, und welcher sich lange an den Fingern hält. Es hat einen schwachen metallischen Glanz und einen feinkörnigen Bruch. Mit Borax geschmolzen, erhält es einen grösseren Glanz und krystallinisches Gefüge. Es ist weniger hart, als Gusseisen, und lässt sich feilen, ist spröde und lässt sich zu einem eisengrauen, metallischglänzenden Pulver zerreiben. Sein spec. Gewicht ist 8,013.

Man hat das Mangan zu den magnetischen Metallen gerechnet. Die Frage, ob es dazu gehöre, ist noch nicht entschieden, denn die bei demselben wahrgenommenen schwachen magnetischen Erscheinungen hat man einem Eisengehalt zugeschrieben. Inzwischen hat das Mangan in seinen übrigen Eigenschaften eine zu grosse Verwandtschaft mit den magnetischen Metallen, Nickel, Kobalt und Eisen, als

dass es nicht auch in dieser Hinsicht ihnen ähnlich sein sollte. Pouillet hat zu zeigen gesucht, dass bei und unter — 20° bis 21° das Mangan magnetische Polarität annehmen und behalten könne, dass es dieselbe aber wieder bei jeder Temperatur darüber verliere.

Durch seine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff und die Beschaffenheit seiner Oxyde nähert sich das Mangan sehr den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden, und bildet gewissermaassen den Uebergang von diesen zu den Metallen. Es oxydirt sich sowohl in der freien Luft als im Wasser, und ist also eben so schwer in metallischer Form zu verwahren, als Kalium und Natrium. An der Luft läuft es mit gelblicher oder violetter Farbe an und zerfällt in kurzer Zeit zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas. In Alkohol verändert es sich wenig, obgleich es auch nach einiger Zeit zerfällt. In Quecksilber lässt es sich verwahren, aber es scheint davon zum Theil aufgelöst zu werden. Da das Metall auf dem Quecksilber schwimmt, so muss es in einem umgewandten Gefässe aufbewahrt werden. Am besten ist es jedoch, das regulinische Metall entweder unter Steinöl zu verwahren, oder in eine gläserne Röhre zu legen, welche man, dem Regulus so nahe wie möglich, an beiden Enden zubläst. Black empfiehlt, das Metall mit einem farbenlosen Harzfirniss zu überziehen.

Sein Atom wiegt 345,887 und wird durch Mn ausgedrückt. Sein Doppelatom wiegt 691,774. Ich muss hier auf die Aehnlichkeit zwischen den Atomgewichten des Nickels, Kobalts und Mangans, dieser auch in vieler anderen Hinsicht so ähnlichen Metalle, aufmerksam machen. — Auch sei es mir erlaubt, hier einige andere Metalle anzuführen, die, einander in chemischen Eigenschaften ähnlich, auch fast gleich grosse Atomgewichte haben, wie Gold, Osmium, Platin und Iridium, von deren Atomgewichten das niedrigste 1233,5, und das höchste 1244,5 ist. Ferner Silber, Quecksilber und Blei unter einander, Antimon und Tellur, Palladium und Rhodium. Es muss wohl eine natürliche Ursache dieser Gleichheit der Atomgewichte vorhanden sein, welche die Analogie in den Eigenschaften zur Folge hat.

Oxyde des Mangans. Das Mangan hat 5 Oxydations-

stufen; zwei davon sind basische Oxyde, das dritte ist ein Superoxyd, und die beiden letzten sind Säuren.

1. *Manganoxydul.* Es ist dasjenige Oxyd, welches vorzugsweise die Basis in den Mangansalzen ausmacht. Um es darzustellen, bereitet man sich zuerst, nach Faraday's Methode, aus natürlichem Superoxyd, dem Braunstein, reines Manganchlorür. Man glüht reinen*) Braunstein heftig, zerreibt ihn zu feinem Pulver, vermengt dieses mit gepulvertem Salmiak, und erhitzt das Gemenge sehr langsam bis zum gelinden Glühen. Hierbei wird das Mangan vom Wasserstoff des Ammoniaks reducirt, und verbindet sich mit dem Chlor des Salmiaks zu Manganchlorür. War hierbei das Manganoxyd etwas im Ueberschuss zugesetzt, so nimmt das Chlor keine andere Basis auf. Nach dem Erkalten zieht man das Manganchlorür mit Wasser aus. Man verdunstet die Auflösung zur Trockne, vermischt das Salz wieder mit ein wenig Salmiak und schmilzt es in einem gut bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten vermischt man die geschmolzene Salzmasse genau mit ein wenig Salmiak und ihrem gleichen Gewicht wasserfreiem kohlensauren Natron, und schmilzt das Gemenge bei abgehaltenem Luftzutritt bei Glühhitze. Mit dem Zusatz von Salmiak wird bezweckt, das zu reduciren, was sich etwa zu Anfang der Operation durch die Einwirkung der Luft oxydirt haben könnte. Wird hierauf die geschmolzene Salzmasse mit Wasser ausgelaugt, so bleibt ein grünlichgraues Manganoxydul zurück, welches sich, ohne höhere Oxydation, auswaschen und trocknen lässt. Diese Methode ist von Liebig und Wöhler angegeben worden.

Das Manganoxydul kann man ferner erhalten, wenn kohlensaures oder oxalsaures Manganoxydul so lange in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird, als sich noch Wasser bildet, und man darauf das Oxydul im Gase erkalten lässt. Das so erhaltene Manganoxydul ist mehr oder weniger tief graulichgrün. Es absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft, und wird zuletzt durch

*) Der Sicherheit wegen muss man das Superoxyd stets vorher mit ein wenig Salpetersäure behandeln, um daraus einen möglichen Gehalt von Kalkerde oder Baryterde auszuziehen; oder man muss sie aus der Auflösung des Manganchlorürs durch Zusatz von Oxalsäure zu entfernen suchen.

seine ganze Masse hindurch braun, wodurch es sich von dem durch Schmelzung mit Alkali erhaltenen unterscheidet. Die Ursache dieser leichteren Oxydirbarkeit liegt wahrscheinlich in dem Mangel an Aggregation; denn geschieht die Reduction mit Wasserstoffgas in Porzellangefässen in einem Gebläsefeuer, so erhält man, nach Despretz, ein geschmolzenes, schön grünes Manganoxydul, welches sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht höher oxydirt.

Wird das bei einer niedrigeren Temperatur mit Wasserstoffgas reducirte Oxydul noch warm der Luft ausgesetzt, so entzündet es sich, verbrennt und hinterlässt ein braunes Pulver, wovon weiter unten die Rede ist. Zersetzt man ein aufgelöstes Manganoxydulsalz mit kaustischem Kali, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher *Manganoxydulhydrat* ist. Er fängt sogleich an, sich auf Kosten der Luft höher zu oxydiren, und wird braun; nimmt man ihn auf ein Filtrum und wäscht ihn aus, so verwandelt er sich in ein schwarzbraunes Pulver, welches Manganoxydhydrat ist. Das Manganoxydul hat dieselbe Eigenschaft wie Talkerde und Eisenoxydul, nur zum Theil durch Ammoniak niedergeschlagen zu werden, und, aus einer kieselsäurehaltigen Flüssigkeit gefällt, Kieselsäure mit sich zu fällen, wesshalb man bei der Analyse manganhaltiger Mineralien viel Kieselsäure in dem Mangan erhält, welche erst nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und nach dem Eintrocknen abgeschieden wird. — Das Manganoxydul bildet mit den Säuren bald farblose, bald blass rosenrothe Salze. Diese Farbe hat man der Einmischung höherer Oxydationsstufen zugeschrieben; allein wenn auch diese zuweilen Manganoxydsalze färben können, so ist es doch hier ein anderer Fall. Diese rothe Farbe wird nicht durch Schwefelwasserstoffgas zerstört, und scheint einer eigenen isomerischen Modification anzugehören, worüber jedoch nichts näher untersucht ist.

Das Manganoxydul enthält 77,57 Proc. Mangan und 22,43 Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin 28,91 Sauerstoff auf. Es besteht aus 1 Atom Mangan und 1 At. Sauerstoff, Mn, und sein Atomgewicht ist 445,887.

2. *Manganoxyd.* Man erhält es durch gelindes Erhitzen des salpetersauren Manganoxyduls. Es ist schwarz, oder, wenn es in einer Flüssigkeit niedergeschlagen und vertheilt

ist, dunkelbraun. Man findet es, wiewohl selten, als Mineral krystallisirt; die Mineralogen nennen es Braunit. — Zu den Säuren hat das Manganoxyd nur schwache Verwandtschaft, aber es kann in einigen aufgelöst werden, ohne dass es sich zersetzt, z. B. in kalter Chlorwasserstoffsäure, und bei einer gelinden Digestion in Schwefelsäure, wobei es dunkel gefärbte Auflösungen giebt. In einer höheren Temperatur wird es durch Einwirkung der Säuren zu Oxydul reducirt. Es verbindet sich mit Wasser und giebt ein leberbraunes Pulver, welches in zusammengebackenen Stücken beinahe schwarz ist. Es wird durch die Oxydation des Oxydulhydrats in der Luft gebildet. Das Manganoxydhydrat kommt theils in feinen Strahlen krystallisirt, theils in Octaëdern, theils in glänzenden Stücken von der Härte des Feuersteins, theils als blumenkohlähnliche, zusammengewachsene lose Massen, und endlich in erdigem Zustand (Wad) im Mineralreich vor. Das krystallisirte Hydrat ist dem Ansehen nach dem Superoxyd so ähnlich, dass die Mineralogen sie sehr lange mit einander verwechselten, bis Arfvedson bei der Untersuchung eines ungewöhnlich schönen, krystallisirten Braunsteins von den Braunsteingruben bei Undenäs in Westgothland fand, dass es kein Mangansuperoxyd, sondern mit Wasser verbundenes Manganoxyd enthielt. In der Mineralogie wird es Manganit genannt. Da das Oxydhydrat nur in wenigen Fällen statt des Superoxyds angewandt werden kann, so ist es nützlich, sie leicht von einander unterscheiden zu können. Die sicherste Probe ist, sie zum Pulver zu reiben. Das Superoxyd bleibt schwarz, aber das reine Hydrat wird nach dem Reiben hell leberbraun. Die Natur bringt oft diese beiden zusammengemengt hervor. Man erkennt an der dunkleren Farbe des Pulvers eine Einmischung von Superoxyd im Hydrat, und wenn das Superoxyd in einer gläsernen Röhre erhitzt wird, sieht man an der Menge des erhaltenen Wassers, ob es mit Hydrat gemischt ist. Das Oxydhydrat enthält 10 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem des Oxyds ausmacht. Es besteht aus 1 At. Oxyd und 1 At. Wasser, $\dot{H}\dot{M}n$. Das Manganoxyd wird vor dem Löthrohr in Boraxglas und in Phosphorsalz mit rother oder violetter Farbe, nach seinem grösseren oder geringeren Gehalte, aufgelöst, und das Glas behält diese Farbe, so lange es in der äusseren Flamme gehalten

wird. In der inneren wird es dadurch farblos, dass das Oxyd in Oxydul verwandelt wird; aber es kann seine Farbe wieder bekommen, wenn es auf's Neue in der äusseren Flamme lange gehalten wird, wobei sich das Oxydul auf's Neue oxydirt.

Im Manganoxyd sind 100 Th. Metall mit 43,37 Sauerstoff verbunden, oder es enthält 69,75 Proc. Metall und 30,25 Proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Doppelatom Mangan und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{M}n$, und sein Atom wiegt 991,774.

Das Manganoxyd bildet mit dem Manganoxydul eine ähnliche Verbindung wie die beiden Eisenoxyde unter sich. Dieses Manganoxyd-Oxydul bildet sich stets, wenn ein Oxyd des Mangans stark erhitzt wird. Es hat eine leberbraune Farbe, und lässt sich dem Ansehen nach nicht vom feingeriebenen Manganoxydhydrat unterscheiden. Es findet sich als Mineral und wird von den Mineralogen Hausmannit genannt. Man stellt es dar entweder durch Weissglühen des Oxydhydrats, wobei zuerst Wasser und dann ein wenig Sauerstoffgas entwickelt wird, oder durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei Luftzutritt. Auch erhält man es, wenn das durch Reduction mit Wasserstoffgas dargestellte Oxydul oder das Manganmetall selbst der Luft ausgesetzt wird, wobei sie sich allmählig in ein braunes Pulver verwandeln. Zerfallenes, oxydirtes Manganmetall zeigt dabei das auf den ersten Anblick paradox erscheinende Phänomen, dass es beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure zuerst Chlor und alsdann Wasserstoffgas entwickelt. Diess beruht darauf, dass die Theile des reducirten Mangans, welche reicher an Kohlenstoff oder Kiesel sind, sich an der Luft nicht oxydiren, sondern in kleinen glänzenden Blättchen abfallen, sich dem oxydirten beimengen, und sich erst nach Aufhörung der Chlorentwickelung völlig auflösen. — Wird das Manganoxyd-Oxydul mit einer verdünnten Säure, namentlich Salpetersäure, übergossen, so wird es zersetzt, indem sich in der Säure das Oxydul auflöst, und, wie ich unten zeigen werde, ein Hydrat des Superoxyds zurückbleibt. — Die Chemiker hielten lange das Manganoxyd-Oxydul für das Manganoxyd, und das Hydrat des Manganoxyds für das auf nassem Wege bereitete Mangansuperoxyd, bis Arfvedson seine wahre Zusammensetzung kennen lehrte. Oxyd und Oxydul sind darin in einem sol-

chen Verhältniss mit einander verbunden, dass ersteres 3mal so viel Sauerstoff als letzteres enthält. Es enthält 27,25 Proc. Sauerstoff, oder beinahe gerade 69 Proc. Oxyd und 31 Proc. Oxydul, das heisst, es besteht aus 1 Atom Oxyd und 1 At. Oxydul, $\dot{M}n\ddot{M}n$.

3. *Mangansuperoxyd*, als Handelswaare bekannt unter dem Namen *Braunstein*, und von den neueren Mineralogen Pyrolusit genannt. Das natürliche Superoxyd ist stahlgrau und metallisch glänzend, und kommt theils in ausgebildeten Krystallen, theils in strahlig krystallinischen Massen vor. Gewöhnlich ist es mit anderen Mineralien, wie Flussspath, Schwerspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat etc., gemengt, und giebt in diesem Falle beim Glühen eine nicht unbedeutende Menge Wasser. Je reiner das Superoxyd ist, um so weniger Wasser giebt es *). Das Mangansuperoxyd bietet in elektrochemischer Hinsicht eine höchst merkwürdige Eigenschaft dar, nämlich, die Elektricität zu leiten und in Berührung mit anderen Metallen in einem besonders hohen Grade negativ elektrisch zu werden; und während das reducirte Metall

*) Bei der Bereitung von Sauerstoffgas bekommt man häufig, oder beinahe immer, eine gewisse Menge Stickgas, welches sich noch vor dem Sauerstoffgas entwickelt und dem Wasser folgt. Verschiedene Chemiker behaupten, dass dieses nur dann stattfinde, wenn man das Glühen in steinernen Gefässen vornimmt; aber ich habe diese Operation immer in eisernen Gefässen verrichtet, und dennoch stets Stickstoffgas erhalten. Bisweilen bekam ich ein saures Wasser, dann und wann hatte auch das entweichende Stickgas einen deutlichen Geruch nach Stickoxydgas. Wie dieser Stickstoff sich im Fossil befindet, ist nicht ausgemittelt. Black giebt an, dass Manganmetall, welches in eingeschlossener Luft oxydirt werde, eine geringere Menge Stickgas hinterlasse, als die Luft anfangs enthielt, und dass dieses Metall also auch Stickstoff würde absorbiren können. Wenn diese Bemerkung einigen Grund hat, so gehört diese Absorption vermuthlich einer geringen Bildung von Salpetersäure zu; denn es widerspricht allem, was wir bisher von anderen Metallen kennen, dass sie sich mit dem Stickstoff, als Stickgas, sollten verbinden können. Vielleicht ist in manchen Braunsteinarten eine kleine Menge eines basischen salpetersauren Salzes enthalten, welches beim Glühen zersetzt wird und Stickgas entwickelt. Oder vielleicht enthält das Manganoxyd, gleich dem Eisenoxyd, Ammoniak, dessen Wasserstoff dann durch das Superoxyd oxydirt, und dessen Stickstoff gasförmig entwickelt werden würde.

Metall selbst eins von denen ist, die in Berührung mit anderen weniger brennbaren Metallen die stärkste positive Ladung annehmen, so giebt sein Superoxyd dem Golde und dem Silber in der Eigenschaft, die entgegengesetzte anzunehmen, nichts nach*). Da vermuthlich alle Superoxyde dieselben elektrischen Eigenschaften haben, so sehen wir ein, wie die ursprünglichen elektrischen Verhältnisse der Metalle vom Sauerstoff verändert werden.

Bei anfangendem Glühen wird das Mangansuperoxyd zersetzt in Sauerstoffgas, welches entweicht, und in Manganoxyd, welches zurückbleibt. Allein bei stärkerer Hitze wird auch dieses letztere zersetzt, indem es sich, unter Entwickelung von noch mehr Sauerstoffgas, in Manganoxyd-Oxydul verwandelt. In verschlossenen Gefässen ist es schwierig, die Zersetzung so weit zu treiben, weil die Masse immer in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas bleibt. In offenen Gefässen dagegen erfordert es eine weit geringere Hitze, um die Zersetzung bis zu Manganoxyd-Oxydul zu bringen.

Das Mangansuperoxyd wird mit Entwickelung von Sauerstoffgas von den Säuren zersetzt, indem es bei gewöhnlicher Temperatur zu Oxyd, aber in der Wärme, unter Entbindung von noch mehr Sauerstoff zu Oxydul reducirt wird, welches mit der Säure ein Oxydulsalz bildet. Werden organische Stoffe, z. B. Zucker, Weinsäure oder Oxalsäure, zu einem Gemenge des Superoxyds mit einer Säure gesetzt, so werden diese vom Sauerstoff des Superoxyds zerstört, und dieses wird ohne Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxydul reducirt.

Berthier hat gezeigt, dass, wenn Manganoxyd-Oxydul mit concentrirter Salpetersäure digerirt wird, sich Manganoxydul auflöst, unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers, welches das Hydrat des Superoxyds ist. Es besteht aus 95,5 Th. Superoxyd und 4,5 Theilen Wasser, dessen Sauerstoffgehalt $\frac{1}{8}$ von dem des Superoxyds beträgt. Berthier erhielt noch ein anderes Hydrat des Superoxyds, als kohlensaures Manganoxydul mit Wasser angerührt, einem Strom von Chlor ausgesetzt, und das dabei gebildete schwarze Pulver wohl

*) Scheiben von Braunstein eignen sich jedoch nicht recht zu einer elektrischen Säule, weil sie porös sind und von der in den Pappscheiben befindlichen Flüssigkeit durchdrungen werden.

gewaschen wurde. Dasselbe Hydrat bildet sich, nach Mitscherlich, wenn mangansaure oder übermangansaure Salze von Wasser oder Säuren zersetzt werden, wobei sich das Hydrat in Gestalt eines schwarzbraunen Pulvers abscheidet, welches nach dem Auswaschen und Trocknen eine zusammenhängende, fast schwarze Masse bildet. Es besteht, nach Mitscherlich's Analyse, aus 82,92 Mangansuperoxyd und 17,08 Wasser, oder aus 1 Atom von jedem, $\dot{H}\,\dot{M}n$.

Vom Mangansuperoxyd macht man häufige Anwendung; es wird gebraucht zur Bereitung des Sauerstoffgases, des Chlorgases und mehrerer Chlorverbindungen, namentlich des chlorigsauren Kalkes; ferner bei der Fabrikation des Glases, um dem Glase die Eisenfarbe zu nehmen; und endlich soll es, dem Wasser zugesetzt, dieses auf Seereisen vor dem Verderben schützen. Für solche technische Zwecke ist es sehr nützlich, die Menge von Sauerstoffgas bestimmen zu können, die eine Braunsteinsorte giebt, worauf natürlicherweise ihre Anwendung zur Chlorbereitung beruht. Es giebt mehrere Arten, diess zu untersuchen. Die einfachste und am schnellsten auszuführende besteht darin, dass man in einem kleinen, vor der Lampe geblasenen Destillationsapparat von Glas, den man wägen kann, ein bestimmtes Gewicht Braunstein glüht, und zwar so, dass man dabei das Wasser, um es zu wägen, von Chlorcalcium aufnehmen lässt. Der Gewichtsverlust, den der Apparat nach dem Glühen erlitten hat, zeigt die Menge von entwichenem Sauerstoffgas, und die Gewichtszunahme des Chlorcalciums die Menge des Wassers an. Da es aber schwer hält, in einem Glasapparat den Braunstein in Oxyd-Oxydul zu verwandeln, so muss das rückständige Oxyd nachher noch in einem Platintiegel geglüht, und der Gewichtsverlust zu dem Sauerstoffgas-Gehalt hinzugefügt werden. Es versteht sich, dass vor der Probe alle kohlensauren Erden mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen sein müssen; auch kann es nützlich sein, ihre Menge zu bestimmen. Eine andere Probe, bei welcher diese Vorsicht ebenfalls unumgänglich ist, besteht darin, dass man fein geriebenen Braunstein mit Wasser vermischt, und 4 bis 5 Theile Oxalsäure allein, oder ein Gemenge von $2\frac{1}{2}$ Theilen Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure zusetzt, und das Gemisch in einem Gasentwickelungsapparat so lange kocht, als sich noch

Kohlensäuregas entwickelt, welches man in Barytwasser auffängt. Diese Probe gründet sich darauf, dass der Braunstein von der Oxalsäure zu Oxydul reducirt wird, welches sich mit Oxalsäure oder Schwefelsäure verbindet, und wobei 1 At. Sauerstoff vom Braunstein mit 1 At. Oxalsäure 2 At. Kohlensäure bildet, welche sich mit der Baryterde zu kohlensaurer Baryterde niederschlägt, von der 24,65 Theile einem Theil Sauerstoff entsprechen. — Eine dritte Methode ist, dass man Chlorbarium in liquider schwefliger Säure auflöst, die Auflösung, wenn sie unklar ist, filtrirt, und in dieselbe Chlorgas leitet, welches man aus einem bestimmten Gewicht Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Chlor wird von der Flüssigkeit aufgesogen und zersetzt Wasser, dessen Sauerstoff mit schwefliger Säure Schwefelsäure bildet, welche schwefelsaure Baryterde niederschlägt, wovon $14\frac{1}{2}$ Th. einem Theil Sauerstoffgas entsprechen. Bei diesem Versuch hat man keinen Irrthum von einem Gehalt an kohlensauren Salzen im Braunstein zu befürchten.

Das Mangansuperoxyd enthält, auf eine gegebene Menge Metall, doppelt so viel Sauerstoff als das Oxydul, das heisst, es besteht aus 1 Atom Mangan und 2 Atomen Sauerstoff, $\dot{M}n$, oder 100 Th. Metall sind darin mit 57,82 Sauerstoff verbunden. Es enthält also 63,36 Proc. Metall und 36,64 Proc. Sauerstoff. Beim Glühen bis zu Manganoxyd verliert es 9 Proc., und beim Glühen bis zu Manganoxyd-Oxydul verliert es 12 Proc. Sauerstoff.

4. *Mangansäuren.* Schon seit längerer Zeit ist unter dem Namen *Chamaeleon minerale* eine Verbindung bekannt gewesen, die entsteht, wenn Manganoxyd mit Salpeter oder kaustischem Kali bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen wird, und deren Namen sich auf die Eigenschaft ihrer Auflösung gründete, ohne bemerkliche Ursachen die Farbe von Grün durch Violett in Roth zu ändern und zuletzt farblos zu werden. Erst im Jahre 1818 wurde die wahre Natur dieser Verbindung durch Chevillot und Edwards ausgemittelt, welche bewiesen, dass sie eine eigenthümliche Säure des Mangans enthält. Sie fanden, dass die Oxyde des Mangans, in verschlossenen Gefässen mit kaustischem Kali erhitzt, kein Chamäleon geben, dass sie aber, wenn sie hierbei der Luft

ausgesetzt werden, Sauerstoff einsaugen und diese Verbindung hervorbringen. Bei überschüssigem Alkali erhält man eine geschmolzene, tief grasgrüne Masse. Da diese Farbe so intensiv ist, dass die geringste Menge von Manganoxyd das Alkali färbt, so benutzt man diese Eigenschaft des Manganoxyds, um vor dem Löthrohr seine Anwesenheit in Mineralien zu entdecken, auf die Art, dass man auf einem kleinen Platinblech den zu prüfenden Stoff mit ein wenig kohlensaurem Kali oder Natron mengt und bis zum Schmelzen des Alkali's erhitzt. Enthielt er Manganoxyd, so wird die Probe nach dem Erkalten grün. Nimmt man zur Bereitung des Chamäleons einen Ueberschuss von Manganoxyd, so erhält man, statt einer grünen Masse, eine ganz schwarze, welche sich mit einer tief purpurrothen Farbe in Wasser auflöst. Aus dieser Auflösung erhält man durch Abdampfung purpurrothe Krystalle, welche eine Verbindung von Kali mit einer der Mangansäuren sind. Nach Chevillot und Edwards haben sich besonders Forchhammer und Fromherz mit diesen Verbindungen beschäftigt und unsere Kenntnisse davon noch mehr erweitert; aber erst durch die Untersuchungen von Mitscherlich ist die, früher nur vermuthete Existenz zweier Mangansäuren bestimmt erwiesen, und die Zusammensetzung derselben ausgemittelt worden.

a. Mangansäure. Diese Säure entsteht beim Glühen von Mangansuperoxyd mit den Hydraten oder den salpetersauren Salzen von Kali, Natron oder Baryterde. Das Superoxyd zerfällt hierbei in Mangansäure und Manganoxyd. Bei Gegenwart von Luft oder Salpetersäure bildet sich, durch Abtretung von Sauerstoff, eine grössere Menge Mangansäure. Indem man die Masse mit Wasser behandelt, löst sich das mangansaure Alkali mit tief grüner Farbe auf, und es bleibt ein Gemenge von Manganoxydhydrat und Superoxydhydrat ungelöst zurück. Die grüne Lösung wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedampft, und giebt ein in grünen Krystallen anschiessendes Salz, welches aus Kali und Mangansäure besteht. Diese Säure konnte bis jetzt noch nicht isolirt erhalten werden. Nach Mitscherlich's Untersuchungen sind die mangansauren Salze isomorph mit den schwefelsauren und chromsauren, und die Mangansäure enthält 3mal so viel Sauerstoff als das Manganoxydul. Sie besteht aus 1 Atom

Mangan und 3 At. Sauerstoff, M̈n, ihr Atom wiegt 645,887, und sie enthält 53,552 Proc. Mangan und 46,448 Proc. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, nämlich 15,482.

b. **Uebermangansäure.** Diese Säure bildet sich in Verbindung mit Kali, wenn Mangansuperoxyd und Kalihydrat, entweder bei Zutritt der Luft oder mit Zusatz von Salpeter, bei ziemlich starker Hitze zusammen geglüht werden. Ein anderes, später von Wöhler angegebenes Verfahren besteht darin, dass man Kalihydrat mit chlorsaurem Kali zusammenschmilzt und der schmelzenden Masse nach und nach reines und wasserfreies Superoxyd in feinem Pulver zusetzt, so lange als es noch aufgelöst wird, und bis nach einigem Schmelzen eine Portion davon ungelöst bleibt. Auf diese letztere Art bildet sich nur übermangansaures Kali, während man nach der ersteren Methode oft nur eine grüne Masse bekommt, die nur Mangansäure enthält. Löst man aber diese in Wasser auf und sättigt das überschüssige Alkali mit Salpetersäure, so schlägt sich Mangansuperoxydhydrat nieder, und es bildet sich Uebermangansäure, wodurch sich die Flüssigkeit tief purpurroth färbt. Die Auflösungen ihrer Salze haben eine schön rothe Farbe, und es ist nur höchst wenig davon erforderlich, um eine Flüssigkeit stark zu färben.

Die Uebermangansäure kann isolirt dargestellt werden. In dieser Absicht bereitet man sich mangansaure Baryterde durch Glühen von salpetersaurer Baryterde mit Mangansuperoxyd. Die so erhaltene grüne, in Wasser unlösliche Masse wird zu feinem Pulver gerieben, mit Wasser vermischt und durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wodurch man eine rothe Auflösung von übermangansaurer Baryterde erhält. Diese wird durch Abdampfung concentrirt und die Baryterde alsdann durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt. Oder man bereitet übermangansaure Baryterde auf die Weise, dass man übermangansaures Silberoxyd (erhalten aus übermangansaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd) in Wasser auflöst und mit Chlorbarium genau zersetzt, worauf man diese Auflösung mit Schwefelsäure zersetzt. Die Uebermangansäure muss von den Niederschlägen abgegossen werden, weil sie beim Filtriren durch das Papier zersetzt wird. In dieser Auflösung, welche durch eine präch-

tig purpurrothe Farbe ausgezeichnet ist, hat die Uebermangansäure so wenig Beständigkeit, dass sie fast eben so leicht wie das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird. Sie kann nicht durch Abdampfen in der Wärme concentrirt werden, da sie sich, nach Mitscherlich, schon zwischen + 30° und 40° in Sauerstoffgas und niederfallendes Mangansuperoxydhydrat zersetzt. Denselben Einfluss übt das Sonnenlicht auf sie aus. Diese Auflösung zerstört die meisten Pflanzenfarben fast augenblicklich. Wiewohl sich die Uebermangansäure mit Ammoniak zu einem Salz verbinden lässt, so verträgt sie sich doch nicht mit einem Ueberschuss davon, sondern zersetzt sich damit unter Bildung von Wasser, Stickgas und Superoxydhydrat. Diess ist selbst der Fall, wenn die Säure mit Kali gesättigt ist. — Unter gewissen Umständen, vielleicht in einer anderen isomerischen Modification, scheint die Uebermangansäure beständiger zu sein. Hünefeld erhielt sie in einem solchen Zustande, dass sie aufbewahrt, abgedampft, wieder aufgelöst werden kann, etc. Zuerst bereitet er mangansauren Baryt aus Manganoxyd und salpetersaurem Baryt. Die grüne Masse wird mit warmen Wasser gewaschen, und dann mit so viel Phosphorsäure übergossen, als gerade zur Sättigung der Baryterde erforderlich ist. Hierbei entsteht eine concentrirte, fast dicke Auflösung von Uebermangansäure, und die ganze Masse lässt sich erhitzen, ohne auf andere Weise zersetzt zu werden, als dass sich die Baryterde vollständiger mit der Phosphorsäure verbindet. Die aufgelöste Säure wird abgegossen und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft; indem man sie wieder auflöst, bleibt ein wenig in der Säure aufgelöst gewesener phosphorsaurer Baryt ungelöst zurück, der sich bei dem Abdampfen öfters in kleinen Krystallen absetzt. Nach abermaligem Abdampfen bleibt die Uebermangansäure als eine rothbraune, krystallinisch strahlige Masse zurück, die stellenweise den Glanz von Indigo zeigt. In Wasser ist sie wieder vollkommen löslich, und Hünefeld konnte darin weder Phosphorsäure noch Baryterde entdecken. — Als trockne Uebermangansäure und wasserfreie Schwefelsäure in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann stärker erhitzt wurden, sublimirten sich carmoisinrothe Nadeln von Schwefelsäure und Mangansäure; stärker erhitzt, wurde die Masse grün. Von Wasser wurde das Sublimat zersetzt und

in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt. Schon Chevillot hatte gefunden, dass sich beim Erhitzen von übermangansaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure bis zu + 130°, violette, eigenthümlich riechende Dämpfe entwickelten, die sich zu einer rothen, öligen Flüssigkeit condensirten, die aus Schwefelsäure und Uebermangansäure bestand.

Sauerstoff, Stickstoff und Chlor sind ohne Wirkung auf die Uebermangansäure; Jod verwandelt sich auf ihre Kosten in Jodsäure. Schwefel, Phosphor und Kohle verwandeln sich in ihrer Auflösung in Säuren. Ein Strom von Wasserstoffgas zersetzt dieselbe, so wie auch Phosphor- und Kohlen-Wasserstoffgas, alle Wasserstoffsäuren und Schwefelkohlenstoff. Von Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical wird sie nicht verändert, wohl aber von denen mit zusammengesetztem Radical, so wie von allen niedrigeren Säurestufen. Sie oxydirt Metalle, selbst Silber. Sie wird von allen organischen Stoffen zersetzt, so dass sie, wie schon erwähnt, selbst nicht durch Papier filtrirt werden kann.

Mit Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde, Silberoxyd etc. bildet die Uebermangansäure wohl charakterisirte, krystallisirende Salze. Sie sind isomorph mit den überchlorsauren Salzen derselben Basen. — Die Nomenclatur der beiden Säuren des Mangans ist derjenigen von Säuren analoger Zusammensetzung nachgebildet; wir nennen also Mangansäure diejenige, welche in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure und Chromsäure entspricht, und Uebermangansäure, welche mit der Ueberchlorsäure proportional zusammengesetzt ist. Analog dieser besteht die Uebermangansäure aus 1 Doppelatom Mangan und 7 Atomen Sauerstoff, $\ddot{\dot{M}}n$, ihr Atom wiegt 1391,774, und sie enthält 42,7045 Proc. Mangan und 50,2955 Proc. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 7,185.

Es ist gewiss ein sehr merkwürdiger Umstand, dass ein den Alkali bildenden Metallen so nahe verwandtes Metall, dessen Oxydul eine der stärksten Salzbasen ist, auf seinen höchsten Oxydationsstufen Säuren bildet. Gleichwohl liegt eine Tendenz dazu offenbar in der ganzen elektropositiven Metallreihe. Mit einer gewissen Portion Sauerstoff behält das Metall noch seine elektropositive Natur, mit einer ver-

mehrten Menge wird jene vermindert, hört aber nicht auf; eine noch grössere Menge zerstört dieselbe, und noch mehr darüber kehrt sie ganz um; d. h. in den niedrigsten Oxydationsgraden, worin das Radical vorherrscht, werden die elektrischen Beziehungen des Oxyds von denen des Radicals bestimmt, und in den höchsten, worin der Sauerstoff die Oberhand hat, werden sie von denen des Sauerstoffs bestimmt. Die Alkali bildenden Metalle bleiben dabei stehen, dass ihre elektropositiven Beziehungen im Superoxyde zerstört sind; aber es wäre nicht unmöglich, dass man künftig noch höhere und elektronegative Oxyde dieser Metalle entdeckte. Bei anderen Metallen, z. B. bei dem Uran und dem Eisen, ist das erste Oxyd eine starke Salzbasis, und die zweite auf einmal eine schwache, und spielt gegen die stärkere Basis die Rolle einer schwachen Säure; und endlich finden wir beim Kobalt und Mangan ein Superoxyd, welches ein elektrischer Leiter mit bestimmten elektronegativen Beziehungen ist, ähnlich denen der elektronegativen Metalle, und die nächste Oxydationsstufe darüber ist eine Säure, gleichsam als wäre das Superoxyd ihr Radical gewesen.

Schwefelmangan. Bergman versuchte vergebens, Mangan mit Schwefel zusammenzuschmelzen. Mangan scheint also mit Zink und Eisen die Eigenschaft gemein zu haben, erst bei einer so hohen Temperatur mit Schwefel verbunden werden zu können, dass dieser vorher verflüchtigt wird. In der Natur kommt das Mangansulfuret bisweilen als ein schwarzes, dichtes, hellglänzendes Fossil, Manganglanz genannt, vor, welches, gerieben, ein grünes Pulver giebt. Künstlich wird das Sulfuret auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, erhitzt wird. Es entwickelt sich schweflige Säure, und es bleibt ein grünes Pulver zurück, welches unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren sich auflöst. Man hielt es lange für eine Verbindung von Manganoxydul mit Schwefel. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelmangan, wenn essigsaures Manganoxydul mit Schwefelwasserstoffgas, oder wenn ein Manganoxydulsalz mit einem Sulfhydrat gefällt wird. Der Niederschlag ist schön brandgelb, in's Rothe spielend, nimmt an der Luft erst eine ziegelrothe und dann eine weisse Farbe an. Auf ein Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und

in

in Destillationsgefässen erhitzt, giebt er Wasser und wird grün. Man hat es als schwefelwasserstoffsaures Manganoxydul angesehen; aber nach dem, was wir über das Verhalten des Schwefelwasserstoffs und im Allgemeinen der Wasserstoffsäuren zu Salzbasen vorzugsweise angenommen haben, ist es wahrscheinlicher, dass es wasserhaltiges Schwefelmangan ist. Das Mangansulfuret ist eine Schwefelbase, deren Salze in Wasser ein wenig löslich sind. Es besteht aus 1 Atom Mangan und 1 At. Schwefel, sein Atom wiegt 547,052, und es enthält 63,38 Proc. Metall und 36,12 Schwefel.

Ob es höhere Schwefelungsstufen des Mangans giebt, entsprechend seinen höheren Oxydationsstufen, ist noch nicht untersucht. — Ein *Mangan-Oxysulfuret* erhält man, wenn man über rothglühendes schwefelsaures Manganoxydul Wasserstoffgas leitet. Es ist ein grünes Pulver, von hellerer Farbe als das reine Sulfuret. An der Luft bleibt es unverändert, aber beim schwachen Erhitzen entzündet es sich und verbrennt. Von Säuren wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. In einem Strom von Schwefelwasserstoffgas geglüht, verwandelt es sich in Sulfuret.

Phosphormangan. Man erhält es sehr leicht, nach den gewöhnlichen Methoden. Es ist weiss, metallisch glänzend, an der Luft unveränderlich, spröde, körnig im Bruch, und leichtflüssig. Durch Erhitzen von Chlormangan in PH^3 erhält man $Mn^3 P^2$ als schwarzes Pulver.

Kohlenstoffmangan. Wird Mangan in Berührung mit Kohle geschmolzen, so nimmt es, ähnlich dem Eisen, Kohlenstoff auf, und hinterlässt nachher bei Auflösung in Säuren einen ähnlichen Rückstand, wie das Roheisen.

Kieselmangan. Es entsteht, wenn ein Gemenge von Kieselsäure und Manganoxyd bei einer sehr hohen Temperatur durch Kohle reducirt wird. Das geschmolzene Kieselmangan bildet einen stahlgrauen Regulus, welcher, nach Sefström, selbst in Königswasser unlöslich ist, wenn er viel Kiesel enthält.

Legirungen des Mangans. Das Mangan kann mit mehreren Metallen, z. B. *Gold*, *Silber*, *Kupfer*, *Zinn* und *Eisen*, zusammengeschmolzen werden. Von diesen verdient seine Verbindung mit dem Eisen die grösste Aufmerksam-

keit. Das Eisen verbindet sich leicht mit dem Mangan. Eine grössere Menge Mangan giebt dem Eisen eine weissere Farbe, macht es hart und spröde; davon hängt die grössere Anwendbarkeit des manganhaltigen Eisens zu Stahl ab. Ein wenig Eisen im Manganmetall macht es magnetisch und vermindert seine Oxydationsfähigkeit in der Luft. Mit *Quecksilber*, *Zink*, *Antimon* und *Blei* hat man es nicht verbinden können. Ob es sich mit den andern Metallen verbinden könne, ist noch nicht untersucht.

Im oxydirten Zustande wird das Mangan, wie schon erwähnt, zu verschiedenem chemischen Behufe, ferner zur Amethystfarbe der Glasflüsse und zum Malen auf Fayence und Porzellan angewandt. Seine Anwendung bei der Glasfabrikation war schon in älteren Zeiten bekannt. Plinius d. Ae. sagt, dass man mit *Lapis magnes* aus dem Glase Eisen und Farbentrübungen entferne, und von dieser Namenverwechselung mit dem Magnetstein hat das Mangan vermuthlich seinen Namen erhalten.

20. Cerium.

Das Cerium ist bis jetzt nur im oxydirten Zustande gefunden worden; es ist hauptsächlich in einem Mineral enthalten, welches auf der Bastnäs-Grube bei Riddarhytta in Westmanland in Schweden vorkommt, und welches wegen seiner Schwere von den älteren Mineralogen Bastnäs-Schwerstein genannt wurde. Dasselbe besteht aus kieselsaurem Ceroxydul, und ist nachher, nach dem darin enthaltenen Metall, Cerit genannt worden. Das Metall wurde im Jahre 1803 von Hisinger und mir, und gleichzeitig auch von Klaproth entdeckt, welcher den neuen Mineralkörper als eine Erde beschrieb, die er Ochroiterde nannte. Hisinger und ich gaben ihm den Namen Cerium *). Später wurde es von Eckeberg, Thomson und Wollaston auch in Mineralien von Grönland gefunden. Ich fand es in mehreren, in der

*) Derselbe ist von Ceres abgeleitet, was nachher mehrere Verfasser veranlasste, ihn zu Cererium zu berichtigen. Da aber die Ableitung von keiner Bedeutung, und der so geänderte Namen unangenehmer und schwieriger auszusprechen ist, so habe ich den Namen Cerium beibehalten.

Nähe von Fahlun vorkommenden Mineralien, in allen Gadoliniten, im Orthit, im Fluorcerium u. a.

Das Cerium ist schwer zu reduciren. Vauquelin reducirte weinsaures Ceroxydul in einer Retorte von Porzellan mit Kienruss und Oel. Er bekam das Metall in kleinen Kugeln, von welchen sich ein Theil sublimirt hatte. Es war grau, spröde, härter als Gusseisen, und nur in Königswasser auflöslich. Nach Vauquelin's Versuchen zu schliessen, lässt sich das Metall bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigen. Wird das Ceroxydul mit Kalium zusammen erhitzt, so reducirt es sich nicht, und man bekommt ein nichtmetallisches, graues Pulver, welches grösstentheils Oxydul ist. Es lässt sich aus seinen Auflösungen in Säuren weder von der elektrischen Säule, noch von Kalium reduciren. Aber durch Children's grosse Batterie von 22 Paaren 2 Ellen langer Platten wurde es reducirt, verflog und verbrannte dabei mit lebhaftem Feuer. — Im pulverförmigen Zustande erhält man, nach Mosander's Versuchen, das Cerium reducirt, wenn man Chlorcerium durch Kalium zersetzt. Man verfährt am besten folgendermaassen: Man bereitet sich Cerchlorür dadurch, dass man Schwefelcerium, welches sich in einer, an einem Stück Glasröhre ausgeblasenen Kugel befindet, in einem, von atmosphärischer Luft vollkommen freien Strom von Chlorgas erhitzt. Es bildet sich Chlorschwefel, welcher mit dem überschüssigen Chlorgas weggeht, und Cerchlorür, welches zurückbleibt. Ueber dieses treibt man nun, während man es erhitzt, Dämpfe von Kalium, so lange diese noch absorbirt werden. Alsdann schneidet man die Kugel ab, und wirft sie in Alkohol von 0,84. Das Chlorkalium, so wie noch vorhandenes freies Kalium, welches sich oxydirt, lösen sich auf, und das Cerium bleibt zurück. Eine kleine Menge davon oxydirt sich indessen; um diese Wirkung zu schwächen, kann man den Alkohol bis zu 0° abkühlen. Sobald alles Chlorkalium ausgezogen ist, trennt man es schnell vom Alkohol, presst es aus und trocknet es im leeren Raum. Es stellt eine dunkel chocolatebraune, pulverförmige Masse dar, die unter dem Polirstahl einen dunkelgrauen metallischen Strich giebt. In diesem Zustande leitet es nicht die Elektricität zwischen einem hydroelektrischen Paar. An der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Glühen, und verbrennt mit

Lebhaftigkeit zu Ceroxyd. Nach Mosander's Dafürhalten hat das pulverförmige Cerium eigentlich eine rothe Farbe; denn wenn man es, wie es bisweilen geschieht, mit einem basischen Salz gemengt erhält, und man es mit einer verdünnten Säure behandelt, so geht die Farbe des noch nicht aufgelösten Antheils durch alle Nüancen von Roth, in dem Maasse, als sich die Menge des Metalls vermindert, bis zuletzt nur das farblose basische Salz bleibt. An der Luft oxydirt sich das Cerium auf Kosten ihrer Feuchtigkeit, und dunstet dabei ein sehr unangenehm riechendes Wasserstoffgas aus, ähnlich dem vom Mangan. Im Wasser, besonders im warmen, oxydirt es sich rasch unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Das Wasser wird dabei nicht alkalisch. Selbst die verdünntesten Säuren beschleunigen sehr die Oxydation. — Es bleibt nun noch zu ermitteln übrig, was die von Vauquelin erhaltenen, sublimirten Metallkugeln gewesen sind.

Das Atom des Ceriums wiegt 574,696 und wird mit Ce bezeichnet.

Ceroxyde. Das Cerium bildet zwei Oxydationsstufen, Ceroxydul und Ceroxyd. 1. *Ceroxydul.* Aus dem Cerit, welcher nach Hisinger's Analyse aus 68,6 Procent Ceroxydul, 18 Kieselsäure, 1,25 Kalkerde, 2 Eisenoxyd und 9,5 Wasser besteht, scheidet man es folgendermaassen ab: Man kocht das gepulverte Mineral mit Königswasser, verdunstet die Auflösung zur Trockne, und löst die Masse, nachdem man sie gelinde erhitzt hat, wieder in Wasser auf. Die abfiltrirte Auflösung versetzt man mit benzoësaurem Ammoniak, wodurch benzoësaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Ceroxydul und Ceroxyd ist, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet, und die Masse in einer Retorte geglüht, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Das zurückbleibende Chlorür wird alsdann in Wasser gelöst und durch kaustisches Kali zersetzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag ist *Ceroxydulhydrat*, welches beim Auswaschen durch den Einfluss der Luft schnell gelb zu werden anfängt.

Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist es bis jetzt noch

nicht gelungen, das Ceroxydul in reinem, wasserfreien Zustande darzustellen. Versucht man, kohlensaures Ceroxydul in Destillationsgefässen zu glühen, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher Ceroxyd enthält, gebildet auf Kosten eines Theiles der Kohlensäure; und glüht man das Oxyd in Wasserstoffgas, so erhält man denselben gelben Körper, welcher aus einer Verbindung der beiden Oxyde besteht.

Nach Hisinger sind im Ceroxydul 100 Th. Metall mit 17,40 Th. Sauerstoff verbunden, oder es besteht aus 1 At. Cerium und 1 At. Sauerstoff, Ċe; sein Atom wiegt 674,696, und es enthält 85,18 Proc. Metall und 14,82 Sauerstoff.

2. *Ceroxyd.* Man erhält es durch Glühung des salpetersauren Ceroxyduls, oder durch Glühung des kohlensauren Ceroxyduls bei Luftzutritt. Das geglühte Oxyd ist ziegelroth und pulverförmig. Es wird in Säuren leicht aufgelöst. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. In der äusseren Flamme mit Borax oder phosphorsaurem Natron-Ammoniak geschmolzen, wird das Oxyd zum klaren Glase aufgelöst, welches, noch heiss, tiefroth ist, aber beim Erkalten die Farbe verliert. In der inneren Flamme wird das Glas farbenlos. Werden klare Glaskugeln von Ceroxyd mit Borax und mit dem Phosphorsalze zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Nimmt man mehr Oxyd, als der Fluss aufnehmen kann, so mischt es sich mit dem Glase zum gelblichen Email. Wird eine Auflösung eines Ceroxydsalzes durch kaustisches Kali gefällt, so wird eine schleimige hellgelbe Materie niedergeschlagen, welche *Ceroxydhydrat* ist, das beim Trocknen dunkelgelb wird. Wird ein Oxydsalz durch kaustisches Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag gewöhnlich ein basisches Salz. Das Hydrat wird weder auf dem nassen, noch auf dem trocknen Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst, aber kohlensaure Alkalien lösen es etwas mit gelber Farbe auf.

Im Ceroxyd nehmen 100 Metall $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff als im Oxydul auf; es besteht also aus 1 Doppelatom Cerium und 3 At. Sauerstoff, C̈e, sein Atom wiegt 1449,392, und es enthält 79,30 Procent Cerium und 20,70 Sauerstoff.

Ceroxyd-Oxydul. Es wird gebildet, wenn Ceroxyd in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, oder wenn oxal-

saures oder kohlensaures Ceroxydul durch trockne Destillation in strenger Weissglühhitze zersetzt werden. Es bildet ein citrongelbes Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure mit Entwickelung von Chlor auflöst, und welches sich durch Verbrennung in offner Luft in Oxyd verwandelt. Das Verhältniss, worin beide Oxyde mit einander verbunden sind, ist noch nicht untersucht.

Schwefelcerium. Es wurde zuerst von Mosander dargestellt. Es bildet sich, unter Verbrennungs-Erscheinung, beim Erhitzen von Cerium in Schwefelgas. Ausserdem kann es auf zweierlei Art erhalten werden, und besitzt nach der verschiedenen Bereitungsart auch verschiedenes Ansehen. Leitet man in der Glühhitze Schwefelkohlenstoff über kohlensaures Ceroxydul, so erhält man ein Schwefelcerium, welches roth ist, ähnlich der Mennige, porös und leicht. Von Luft und Wasser wird es nicht verändert. Wird Ceroxyd mit Schwefelkalium in grossem Ueberschuss in einem bedeckten Gefässe und bei Weissglühhitze geschmolzen, und hierauf die Hepar mit Wasser ausgezogen, so bleibt Schwefelcerium in Form ganz kleiner, gelber, glänzender Schuppen zurück, welche mit gepulvertem Musivgold Aehnlichkeit haben und, unter dem Microscop betrachtet, mit gelber Farbe sich durchscheinend zeigen. — Diese beiden, dem Aeusseren nach ungleichen Arten von Schwefelcerium werden von Säuren leicht mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand von Schwefel aufgelöst. Von dem gelben erhält man bisweilen eine geringe Spur davon, welche jedoch nicht wesentlich zur Zusammensetzung zu gehören scheint. Das Schwefelcerium enthält 74 Proc. Cerium und 26 Proc. Schwefel, oder 1 Atom von jedem, Ce.

Das Cerium hat noch eine höhere Schwefelungsstufe, welche in der Zusammensetzung dem Oxyde entspricht; sie konnte aber noch nicht in isolirter Gestalt erhalten werden, jedoch in Verbindung mit elektronegativen Schwefelmetallen als ein Schwefelsalz. Versucht man, mit Schwefelkalium ein Oxydsalz niederzuschlagen, so erhält man ein Gemenge von Oxydulhydrat und Schwefel.

Man erhält ein *Oxysulfuret*, wenn kohlensaures Ceroxydul mit Schwefel destillirt, oder in einem Strom von

Schwefelwasserstoffgas geglüht wird. Es ist ein grünliches Pulver, welches sich in Säuren mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel auflöst. Es enthält gewöhnlich eine mechanische Einmengung von etwas basischem schwefelsauren Ceroxydul.

Phosphor, den man in eine neutrale und concentrirte Auflösung von Cerchlorür eingelegt hat, umkleidet sich nach und nach mit einem Häutchen, welches durch Schmelzen des Phosphors im warmen Wasser leicht abgeschieden werden kann. In der Luft wird es zersetzt, giebt phosphorige Säure und lässt phosphorsaures Ceroxydul zurück. Es scheint nur ein Gemenge von phosphorsaurem Salz und Phosphor zu sein; denn nach Mosander's Versuchen gelingt es nicht einmal durch Erhitzen von metallischem Cerium in Phosphorgas beide Körper mit einander zu verbinden; und setzt man phosphorsaures Ceroxydul in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel einer heftigen Hitze aus, so sintert die Masse zusammen, ohne aber reducirt zu werden.

Kohlencerium. Ceroxyd, in einer Porzellanretorte mit Oel destillirt, giebt, nach Laugier, ein schwarzes Pulver, welches Kohlencerium ist. Noch warm herausgenommen, entzündet es sich und verglimmt. Setzt man, nach Mosander, oxalsaures Ceroxydul in einer Porzellanretorte der Glühhitze aus, und behandelt den Rückstand mit Säuren, so hinterlassen diese ein Kohlencerium, welches in Säuren unlöslich ist, welches aber nach dem Trocknen beim Erhitzen mit Lebhaftigkeit zu Ceroxyd verbrennt. Man erhält es ebenfalls durch gelindes Glühen von weinsaurem Ceroxydul. Bei seiner Verbrennung erleidet es keine Gewichtsveränderung und scheint demnach auf 1 Atom Cerium 2 At. Kohlenstoff zu enthalten.

Selencerium. Es wird erhalten durch Glühen von selenigsaurem Ceroxydul in einem Strom von Wasserstoffgas. Enthält das Salz etwas Oxydsalz beigemengt, so sublimirt sich ein wenig Selen. Das so dargestellte Ceriumseleniet ist ein bräunlich rothes Pulver, das an der Luft nach Selenwasserstoffgas riecht, von Wasser nicht verändert, aber von Säuren unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas aufgelöst wird. An der Luft erhitzt, verbrennt es, es sublimirt sich ein

wenig selenige Säure, und es bleibt ein in Säuren sehr wenig lösliches, weisses, basisches selenigsaures Salz in Pulvergestalt zurück.

Verbindungen anderer Metalle mit dem Cerium sind kaum bekannt. Gahn reducirte das Oxyd, mit Kohle und mit Eisenoxydul, und bei einem anderen Versuche mit Bleioxyd gemischt. Das erstere Gemenge gab eine graue, poröse Masse, die sich beim Feilen metallisch zeigte, vom Magnet gezogen wurde, und welche sehr spröde war. Das Gemenge von Bleioxyd, Ceroxyd und Kohle gab eine schwarze, wenig zusammenhängende Masse, die mit einem polirten Blutstein auf Papier gerieben, metallischen Glanz annahm. Nur in einem zusammengefalteten Papier aufbewahrt, hat sie sich, nach Verlauf von 19 Jahren, unverändert erhalten.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. J. BERZELIUS.

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

F. WOEHLER.

Vierte verbesserte Original-Auflage.

Mit königl. sächsischem Privilegium.

Vierter Band.

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1836.

Inhalt des vierten Bandes.

VON DEN SALZEN.

	Seite
Klassification der Salze.	3
Nomenclatur derselben.	4
Verbindungsproportionen zwischen ihren Bestandtheilen.	5
I. Haloïdsalze.	6
Saure Haloïdsalze.	10
Basische.	10
Doppelte.	11
Dreifache.	12
Abweichende Ansichten über die Natur der Haloïdsalze.	12
Aeltere Theorie von den sogenannten salzsauren Salzen (Note).	14
II. Amphidsalze.	15
1. Sauerstoffsalze.	16
Sättigungsstufen und Nomenclatur.	17
Doppelsalze.	18
Sättigungscapacität der Säuren.	18
Verwandtschaftsgrade der ungleichen Oxyde.	21
2. Schwefelsalze.	22
Bildungsarten.	22
Chemische Formeln der Salze.	26

CHARAKTERE DER SALZE NACH DEN SÆUREN.

A. Haloïdsalze.	
Chlorüre.	26
Bromüre, Jodüre.	27
Fluorüre.	28
Bor-Fluorüre, Kiesel-Fluorüre.	29
Cyanüre, Schwefelcyanüre.	30
B. Sauerstoffsalze.	
Schwefelsaure Salze.	30
Unterschwefelsaure, schwefligsaure, unterschwefligsaure Salze.	32

*

Seite
Salpetersaure Salze. 33
Salpetrigsaure Salze. 34
Phosphorsaure Salze. 35
Phosphorigsaure, unterphosphorigsaure Salze. 38
Ueberchlorsaure, chlorsaure, chlorigsaure, bromsaure, überjodsaure Salze. 39
Jodsaure, kohlensaure, oxalsaure, borsaure Salze. 40
Kieselsaure, essigsaure Salze. 42
Weinsaure, brenzweinsaure, citronensaure Salze. 43
Aepfelsaure, ameisensaure, bernsteinsaure, cyansaure, knallsaure Salze. 44
Cyanursaure, selensaure, selenigsaure Salze. 45
Tellursaure Salze. 47
Tellurigsaure Salze. 48
Arseniksaure, arsenigsaure Salze. 49
Chromsaure, vanadinsaure Salze. 50
Vanadinigsaure, molybdänsaure Salze. 51
Wolframsaure, antimonsaure, antimonigsaure Salze. 52
Tantalsaure, titansaure, kobaltsaure Salze. 53
Uebermangansaure, mangansaure Salze. 54

C. Schwefelsalze.
Sulfophosphate. 54
Sulfhydrate. 55
Sulfocarbonate. 56
Sulfocyanhydrate. 57
Sulfoseleniate, Sulfoseleniite, Sulfotellurate. 58
Sulfotellurite, Sulfarseniate. 59
Sulfarsenite. 60
Hyposulfarsenite. 61
Sulfomolybdate. 62
Hypersulfomolybdate, Sulfovanadate. 63
Sulfovanadite, Sulfowolframiate, Sulfantimoniate, Sulfantimonite, Hyposulfantimonite, Sulfostannate. 64
Sulfaurate, Sulfoplatinate, Sulfosilicate, Sulfotitanate etc. 65

SPECIELLERE BESCHREIBUNG DER SALZE.

I. Salze von Kalium. 65
Haloïdsalze. 66 — 80
Sauerstoffsalze. 80 — 134
Schwefelsalze. 134 — 146
II. Salze von Natrium. 146
Haloïdsalze. 146 — 152
Sauerstoffsalze. 152 — 186
Schwefelsalze. 186 — 189

Seite

III. Salze von Lithium. 189
Haloïdsalze. 190 — 191
Sauerstoffsalze. 191 — 195
Schwefelsalze. 195 — 197

IV. Salze von Ammonium. 197
Haloïdsalze von Ammonium. 198 — 204
Haloïdsalze von Ammoniak. 204 — 208
Sauerstoffsalze von Ammonium. 208 — 229
Schwefelsalze. 229 — 237

V. Salze von Barium. 237
Haloïdsalze. 237 — 241
Sauerstoffsalze. 241 — 254
Schwefelsalze. 254 — 257

VI. Salze von Strontium. 257
Haloïdsalze. 258 — 259
Sauerstoffsalze. 259 — 263
Schwefelsalze. 263 — 265

VII. Salze von Calcium. 265
Haloïdsalze. 265 — 271
Sauerstoffsalze. 271 — 293
Schwefelsalze. 294 — 297

VIII. Salze von Magnesium. 297
Haloïdsalze. 298 — 300
Sauerstoffsalze. 300 — 319
Schwefelsalze. 319 — 321

IX. Salze von Aluminium. 321
Haloïdsalze. 322 — 327
Sauerstoffsalze. 327 — 342
Schwefelsalze. 342 — 343

X. Salze von Beryllium. 343
Haloïdsalze. 343 — 344
Sauerstoffsalze. 344 — 347
Schwefelsalze. 347 — 348

XI. Salze von Yttrium. 348
Haloïdsalze. 349
Sauerstoffsalze. 350 — 352
Schwefelsalze. 352 — 353

XII. Salze von Zirconium. 353
Haloïdsalze. 353 — 355
Sauerstoffsalze. 355 — 359
Schwefelsalze. 359

	Seite
XIII. Salze von Thorium.	359
Haloïdsalze.	360 — 362
Sauerstoffsalze.	362 — 367
Schwefelsalze.	367
XIV. Salze von Cerium.	367
Haloïdsalze.	368 — 369
Sauerstoffsalze.	370 — 374
Schwefelsalze.	374 — 375
XV. Salze von Mangan.	375
Haloïdsalze.	376 — 380
Sauerstoffsalze.	380 — 388
Schwefelsalze.	388 — 390
XVI. Salze von Eisen.	390
Haloïdsalze.	391 — 423
Sauerstoffsalze.	424 — 450
Schwefelsalze.	450 — 453
XVII. Salze von Kobalt.	453
Haloïdsalze.	453 — 457
Sauerstoffsalze.	457 — 463
Schwefelsalze.	463 — 464
XVIII. Salze von Nickel.	464
Haloïdsalze.	464 — 468
Sauerstoffsalze.	468 — 473
Schwefelsalze.	473 — 474
XIX. Salze von Zink.	474
Haloïdsalze.	474 — 477
Sauerstoffsalze.	477 — 488
Schwefelsalze.	488 — 489
XX. Salze von Cadmium.	489
Haloïdsalze.	489 — 490
Sauerstoffsalze.	490 — 492
Schwefelsalze.	492 — 493
XXI. Salze von Blei.	493
Haloïdsalze.	493 — 499
Sauerstoffsalze.	499 — 524
Schwefelsalze.	524 — 526
XXII. Salze von Zinn.	526
Haloïdsalze.	527 — 532
Sauerstoffsalze.	533 — 537
Schwefelsalze.	537 — 538

Seite

XXIII. Salze von Wismuth. 538
Haloïdsalze. 539 — 540
Sauerstoffsalze. 540 — 544
Schwefelsalze. 544

XXIV. Salze von Uran. 544
Haloïdsalze. 545 — 546
Sauerstoffsalze. 546 — 550
Schwefelsalze. 550

XXV. Salze von Kupfer. 551
Haloïdsalze. 551 — 559
Sauerstoffsalze. 559 — 581
Schwefelsalze. 582 — 583

XXVI. Salze von Quecksilber. 583
Haloïdsalze. 584 — 605
Sauerstoffsalze. 605 — 620
Schwefelsalze. 620 — 623

XXVII. Salze von Silber. 623
Haloïdsalze. 624 — 630
Sauerstoffsalze. 630 — 651
Schwefelsalze. 651 — 653

XXVIII. Salze von Rhodium. 653
Haloïdsalze. 653 — 655
Sauerstoffsalze. 655 — 657

XXIX. Salze von Palladium. 657
Haloïdsalze. 658 — 662
Sauerstoffsalze. 662

XXX. Salze von Platin. 662
Haloïdsalze. 663 — 672
Sauerstoffsalze. 672 — 675
Schwefelsalze. 675 — 676

XXXI. Salze von Iridium. 677
Haloïdsalze. 677 — 684
Sauerstoffsalze. 684 — 685

XXXII. Salze von Osmium. 685
Haloïdsalze. 686 — 690
Sauerstoffsalze. 690 — 691

XXXIII. Salze von Gold. 691
Haloïdsalze. 691 — 697
Schwefelsalze. 697 — 699

XXXIV. Salze von Titan. 699
Haloïdsalze. 699 — 701
Sauerstoffsalze. 701 — 702

	Seite
XXXV. Salze von Antimon.	702
Haloïdsalze.	702 — 706
Sauerstoffsalze.	706 — 711
Schwefelsalze.	711
XXXVI. Salze von Molybdän.	711
Haloïdsalze.	713 — 718
Sauerstoffsalze.	718 — 726
Schwefelsalze.	726
XXXVII. Salze von Vanadium.	726
Haloïdsalze.	727 — 731
Sauerstoffsalze.	731 — 740
XXXVIII. Salze von Chrom.	740
Haloïdsalze.	740 — 745
Sauerstoffsalze.	745 — 750
Schwefelsalze.	750 — 751
XXXIX. Salze von Tellur.	751
Haloïdsalze.	752 — 763
Sauerstoffsalze.	763 — 766

VON

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Vierter Band.

VON DEN SALZEN.

Die Lehre von den Salzen wurde von den älteren Chemikern Halurgie genannt. Sie macht einen sehr wichtigen Theil der Chemie aus.

Vor Alters verstand man unter der Benennung Salz einen jeden in Wasser löslichen Körper, und man machte zuletzt die Bestimmung, dass ein jeder Körper, der von weniger als dem 500fachen seines Gewichts Wasser gelöst werde, ein Salz sei. Auf solche Weise brachte man in diese Klasse Körper von den verschiedenartigsten Eigenschaften, Säuren, Alkalien, vegetabilische und animalische Stoffe.

Später beschränkte man den Begriff von Salz auf die Verbindungen der elektronegativen Oxyde, d. h. der Säuren, mit den elektropositiven Oxyden oder Salzbasen. Die grössere oder geringere Analogie derselben mit Kochsalz gab die Veranlassung, aus diesem besonderen Namen die Benennung für die ganze Klasse gleichartiger Körper abzuleiten. Man hielt damals das Kochsalz für eine Verbindung von einer Sauerstoffsäure von unbekanntem Radikal, der Salzsäure, mit einem Oxyd, dem Alkali Natron. Aber spätere Untersuchungen zeigten, dass diese Ansicht unrichtig war, und dass dieses Salz keinen Sauerstoff enthält. Mehrere Chemiker betrachteten es nun nicht mehr als ein Salz, und nahmen es aus dieser Klasse weg. Diess ist aber eine offenbare Inconsequenz, welche wir nicht zu begehen brauchen, wenn wir die Bedeutung des Wortes Salz weiter als über die Verbindungen der oxydirten Körper ausdehnen.

Ich wiederhole hier, was schon im Vorhergehenden angeführt wurde, dass die Salze, nach der Natur ihrer Bestandtheile, in zwei Klassen zerfallen, nämlich in

1. *Haloïdsalze*, welche unmittelbar aus einem Salzbilder und einem Metall zusammengesetzt sind; und

2. *Amphidsalze*, welche aus der Vereinigung eines Oxyds, eines Sulfurets, Seleniets oder Tellurets mit einer Sauerstoffsäure, einem Sulfid, Selenid oder Tellurid entspringen.

Die Salze der zweiten Klasse sind also nicht unmittelbar aus einfachen Körpern zusammengesetzt, sondern sie enthalten eine elektropositive Verbindung eines Basenbilders, nämlich eine Basis, verbunden mit einer elektronegativen Verbindung desselben Basenbilders. Nach dem darin enthaltenen Basenbilder werden wir diese Salze durch die Benennungen: *Sauerstoffsalze*, *Schwefelsalze*, *Selensalze*, *Tellursalze* unterscheiden.

Die Nomenclatur der Salze wird nach ihren Bestandtheilen gebildet. Bei den Haloïdsalzen setzt man den Namen aus dem Namen des Salzbilders und dem des elektropositiven Körpers, der damit verbunden ist, entweder unverändert zusammen, z. B. Chlorkalium, Cyansilber, oder man giebt dabei dem Namen des Salzbilders, indem er zuletzt gesetzt wird, die Endigung *ür*, z. B. Kaliumchlorür, Silbercyanür. Verbindet sich ein Metall in mehreren Proportionen mit einem Salzbilder, so bekommt die niedrigste, dem Oxydul proportionale Verbindung die Endigung *ür*, die höhere, dem Oxyd proportionale die Endigung *id*. Man unterscheidet also z. B. Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid, Eisencyanür und Eisencyanid. Noch höhere Verbindungsstufen, besonders wenn sie den Säurestufen entsprechen, werden Superchlorür und Superchlorid genannt. Als allgemeine Namen für die einzelnen Klassen der Haloïdsalze kann man *Chlorüre*, *Bromüre*, *Jodüre*, *Cyanüre* etc. statt: Chlormetalle, Brommetalle etc. gebrauchen.

Die Namen für die Sauerstoffsalze werden aus dem Namen der Säure und dem der Basis gebildet, in der Art, dass man ersteren zum Adjectivum macht. Wir sagen also schwefelsaure, schwefligsaure, unterschwefligsaure, salpetersaure Salze, und z. B. schwefelsaures Kali, chlorsaures Kupferoxyd, schwefligsaures Kupferoxydul.

Was die Namen für die Schwefel-, Selen- und Tellur-Salze betrifft, so muss hier, wie schon im III. Bd. p. 66 in der Note angeführt wurde, vorläufig die lateinische Nomenclatur zu Grunde gelegt werden. Gleich wie nach dieser die

Sauerstoffsalze der Kohlensäure, Schwefelsäure, Arseniksäure im Deutschen consequenterweise Oxycarbonate, Oxysulfate, Oxarseniate genannt werden könnten, sagen wir Sulfocarbonate, Sulfhydrate, Sulfarseniate für die Verbindungen der Sulfide, nämlich des Schwefelkohlenstoffs, des Schwefelwasserstoffs, des höchsten Schwefelarseniks, mit Schwefelbasen; z. B. Kalium-Sulfocarbonat, Ammonium-Sulfhydrat, Silber-Sulfarseniat. Oder Selenhydrate, Tellurcarbonate etc. für die Verbindungen der Selenide oder Telluride mit Selen- oder Tellurbasen. (Siehe die lateinische chemische Nomenclatur im letzten alphabetischen Theile, Art. Nomenclatur.)

Die Bestandtheile eines Salzes verbinden sich theils nur nach einem Verhältniss mit einander, theils nach mehreren und bilden dann Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften. Wenn eine Sauerstoff- oder eine Wasserstoff-Säure nach und nach mit kleinen Antheilen einer Basis, z. B. eines Alkali's, gemischt wird, so tritt endlich ein Augenblick ein, wo die Säure ihren sauren Geschmack und die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, das Alkali aber seinen Laugengeschmack und seine Wirkung auf gelbe, rothe oder blaue Pflanzenfarben, verloren hat. Man erkennt nun weder die Säure, noch das Alkali mehr, und die neue Verbindung hat einen eigenen, unangenehmen Geschmack angenommen, der oft das ist, was wir salzig nennen, aber nach Beschaffenheit der Bestandtheile veränderlich, und bald bitter, bald stechend, zusammenziehend, süss, metallisch, hepatisch u. s. w. ist. Man nennt dann die Bestandtheile des Salzes gesättigt oder neutralisirt*).

Um bei einer solchen Sättigung den Sättigungspunkt zu bestimmen, gebraucht man Papierstreifen, die mit verschiedenen reagirenden Pflanzenfarben gefärbt sind. Indessen erhält man auf diese Weise niemals ein absolut neutrales Salz, weil man immer etwas zuviel von einem der Bestandtheile zusetzt. Das völlig neutrale Salz gewinnt man in den meisten Fällen durch Abdampfen zur Krystallisation, wo dann die genau gesättigte Verbindung anschiesst. Manche Salze haben indessen nicht

*) Ich muss hierbei bemerken, dass sättigen sich viel ausgedehnter anwenden lässt, als neutralisiren. So kann man sagen, dass Wasser mit einem Salze gesättigt, nicht aber, dass es damit neutralisirt sei. Das letztere wird daher nur von der gegenseitigen Sättigung der Säuren und Basen gebraucht.

die Eigenschaft zu krystallisiren, und diese trocknen entweder zu einer Salzmasse, oder zu einem halb durchsichtigen, gummiartigen Firnisse ein. Andere hingegen sind im Wasser gänzlich unauflöslich.

Gewisse Salze haben die Eigenschaft, mit einem bestimmten Ueberschuss von Säure zu krystallisiren. Diese schmecken sauer, reagiren wie Säuren, und werden daher saure Salze genannt. In denselben sind die Basen gemeiniglich entweder mit $1\frac{1}{2}$- oder mit 2-, 3-, 4mal so viel Säure, als im neutralen Salze, vereinigt, und so viel man bis jetzt gefunden hat, giebt es zwischen diesen keine Zwischenstufen. Wollaston hat einen sehr einfachen Versuch angegeben, wodurch sich diese Multipla in der Zusammensetzung der sauren Salze beweisen lassen. Man wägt z. B. zwei gleiche Theile saures oxalsaures Kali ab, verbrennt den einen Theil zu Asche, und sättiget dann den anderen damit, welcher dadurch völlig neutralisirt wird. — Von dieser Art der Salze sind z. B. das saure schwefelsaure Kali, das saure weinsaure Kali (Weinstein.).

Andere Salze haben das Eigenthümliche, dass sie mit einem Ueberschuss an Basis krystallisiren oder niedergeschlagen werden. Diese nennt man basische, oder mit Basis übersättigte Salze.

Zuweilen verbinden sich zwei Salze unter einander, und hieraus entstehen die sogenannten Doppelsalze.

I. Haloïdsalze. Die Chemiker sind nicht einig, ob sich die Wasserstoffsäuren mit Basen verbinden können oder nicht, und es scheint auch nicht möglich zu sein, diese Frage mit völliger Gewissheit zu entscheiden. So viel ist jedoch ausgemacht, dass, es mögen nun wasserstoffsaure Salze existiren oder nicht, die Erscheinungen in beiden Fällen dieselben sind, so dass es gleichgültig sein kann, ob man die Existenz solcher Salze annimmt oder nicht, wenn man nur immer mit der angenommenen Meinung in Consequenz bleibt. Mir scheint es die Erklärung sehr zu erleichtern, wenn man die Existenz solcher Verbindungen nicht annimmt, obgleich ich nicht läugnen kann, dass es einige Fälle giebt, welche für ihre Existenz zu sprechen scheinen. Ich werde indess die hauptsächlichsten Gründe dagegen anführen. Gay-Lussac fand, dass, wenn man z. B. Quecksilberoxyd mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure in Berührung bringt, sich Wasser ent-

bindet und ein Körper erhalten wird, den wir ehemals für blausaures Quecksilberoxyd hielten, welcher aber, wie wir nun aus Gay-Lussac's Untersuchungen wissen, weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthält, und also kein Sauerstoffsalz ist, obgleich er den Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Sauerstoffsäuren höchst ähnlich ist. Mischt man Quecksilberoxyd mit wässriger Cyanwasserstoffsäure, so sieht man freilich die Abscheidung des Wassers nicht mehr, aber wenn man die Auflösung zur Krystallisation abdampft, so erhält man doch die erwähnte Verbindung, worin weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten sind. Es ist daher ausgemacht, dass der Cyanwasserstoff das Quecksilberoxyd zerlegt. Der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds, und das Cyan mit dem Quecksilber, ganz wie es mit Quecksilberoxyd und Schwefelwasserstoff geschehen würde, nur mit dem Unterschiede, dass das Cyanquecksilber sich in Wasser auflöst, da hingegen das Schwefelquecksilber unauflöslich ist. Ob nun bei der Auflösung des Cyanquecksilbers in Wasser dieses zerlegt und ein cyanwasserstoffsaures Quecksilberoxyd gebildet wird, können wir nicht errathen, aber dieses kann für jetzt ganz gleichgültig sein, denn die Verwandtschaft, die dabei wirken sollte, ist so schwach, dass sie von der Tension des Wassers in offener Luft ganz überwunden wird; man kann daher sagen, dass die Zersetzungen und Zusammensetzungen des Wassers mit einer solchen Leichtigkeit vor sich gehen, als ob sie gar nicht stattfänden. Wenn man Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche eine stark und rein saure Flüssigkeit ist, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so zeigen sich die Erscheinungen ganz so, wie mit jeder anderen sauerstoffhaltigen Säure. Die Kohlensäure entweicht mit Aufbrausen, und die saure Reaction wird bei jedem Zusatz von Kali vermindert, bis die Flüssigkeit endlich völlig neutral wird. Wenn die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt ist, setzt sie ein krystallisirtes Salz ab, welches dem Salpeter so ähnlich ist, dass man es wohl für Salpeter nehmen könnte. Diese Krystalle haben einen stechenden, schwach salzigen Geschmack, ganz wie der Salpeter, sie schmelzen leicht, ohne Wasser zu geben, und wenn die geschmolzene Masse vor der Luft geschützt ist, kann sie geglüht werden, ohne sich zu zersetzen. Aber dieser den Sauerstoffsalzen so ausserordentlich

ähnliche Körper enthält gar keinen Sauerstoff, sondern ist die Verbindung von Kalium mit Schwefelcyan. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure ist daher bei der Sättigung zerlegt worden, ihr Wasserstoff verband sich mit dem Sauerstoff des Kali's, und es entstand ein auflösliches Schwefelcyankalium. Ganz dasselbe findet statt, wenn man eine Auflösung von kaustischem Natron mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermischt. Base und Säure neutralisiren einander, es entsteht Hitze durch die Verbindung, und es wird ein Salzpulver gefällt, welches Chlornatrium ist, und in welchem man weder Sauerstoff noch Wasserstoff findet. Das, was in der Flüssigkeit zurückbleibt, wird durch Abdampfen der Flüssigkeit in denselben Körper verwandelt; wenn es daher ein chlorwasserstoffsaures Natron gäbe, so könnte es nur in aufgelöstem Zustande bestehen, und wenn eine Auflösung davon in der Luft eintrocknet, so würden sich der Sauerstoff und der Wasserstoff, welche Bestandtheile der Basis und der Säure ausmachen, zu Wasser verbinden, und zwar bloss durch die Tension des Wassers, welche wohl nicht darauf wirken könnte, so lange sie noch nicht zu Wasser verbunden sind.

Aber ich will noch ein Beispiel anführen. Das krystallisirte sogenannte eisenblausaure Kali enthält gerade die Menge Wasser, die nöthig ist, um mit dem darin befindlichen Kalium und Eisen Kali und Eisenoxydul, und mit dem Cyan Cyanwasserstoffsäure zu bilden. Dieses Wasser verfliegt aber bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, wenn diese sehr trocken ist, oder im luftleeren Raume, und hinterlässt eine Verbindung von Cyaneisen mit Cyankalium, die ganz wie ein gewöhnliches fatiscirtes Salz aussieht. Wäre es wohl zu vermuthen, dass der Sauerstoff aus dem Kali, und der Wasserstoff aus der Säure nur durch Aufhebung des Drucks der Atmosphäre, oder durch Abwesenheit des Wasserdampfs in der Luft davon zu trennen wären, und ist es nicht wahrscheinlicher, dieses Wasser als Krystallwasser zu betrachten?

Alle diese Erscheinungen zeigen zur Genüge, dass es für die meisten Fälle weit wahrscheinlicher ist, dass die Wasserstoffsäuren sich nicht mit den Basen als solchen verbinden, sondern dass sie davon zerlegt werden. Die sauren Eigenschaften dieser Säuren bestehen daher nicht darin, dass sie die Basen sättigen, sondern dass sie diese als Basen vernich-

ten. Es folgt daraus, dass die Eigenschaft, sauer zu sein, weder an den Stoff noch an die Verbindungsart gebunden ist, sondern nur einen der basischen Eigenschaft entgegengesetzten Zustand andeutet. Bei den Wasserstoffsäuren ist sie daher zugleich in der grossen Oxydirbarkeit des Wasserstoffs und in der Verwandtschaft des Säureradikals zum Radikal der Basis begründet. Daher kommt es, dass das Radikal einer Wasserstoffsäure entweder sehr wenig oder gar nicht saure Eigenschaften zeigt, weil es ohne Beihülfe des Wasserstoffs die Basen nicht desoxydiren kann.

Wenn wir die Verbindungen von Sauerstoffsäuren und Basen mit denen von Wasserstoffsäuren und Basen vergleichen, so finden wir, wie schon oben bemerkt ist, unter ihnen eine so höchst auffallende Aehnlichkeit, dass es nicht, ohne ihren natürlichen Eigenschaften Gewalt anzuthun, möglich wäre, sie unter verschiedene Klassen von Körpern zu ordnen. In der Theorie liegt aber eine ausserordentlich grosse Verschiedenheit zwischen Verbindungen oxydirter Basen mit Sauerstoffsäuren, und denen von brennbaren Körpern mit den ebenfalls brennbaren Radikalen der Wasserstoffsäuren. Es möchte daher in der Theorie etwas enthalten sein, was von der Natur verläugnet wird.

Dulong hat diesen Widerspruch dadurch zu heben versucht, dass er alle wasserhaltigen Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet, indem er den Sauerstoffgehalt des Wassers der Säure zurechnet und daraus, mit dem Sauerstoffe und dem brennbaren Radikal der Säure, das zusammengesetzte Radikal einer Wasserstoffsäure, d. i. einen Salzbilder, macht. So z. B. wäre, nach ihm, die wasserhaltige Schwefelsäure eine Wasserstoffsäure, aus Wasserstoff und einem, von Schwefel und $\frac{1}{3}$ mehr Sauerstoff, als die Schwefelsäure enthält, zusammengesetzten Salzbilder. Wenn diese Wasserstoffsäure sich mit einem Metall, z. B. Kalium, verbindet, so wird nur der Wasserstoff ausgeschieden, und das Kalium verbindet sich mit dem zusammengesetzten Salzbilder. Die so erzeugte Verbindung darf nun bei der theoretischen Ansicht nicht als aus Kali und wasserfreier Schwefelsäure, sondern als aus Kalium und dem Radikal der Wasserstoffsäure bestehend angesehen werden. Kommt diese Säure mit Kali in Berührung, so wird dieses vom Wasserstoff der Säure zu Kalium reducirt und

Wasser gebildet, nicht aber bloss aus der Säure ausgeschieden.

Es ist wirklich ein nicht unbedeutendes Verdienst Dulong's, durch diese Ansichten die Harmonie in der Theorie der salzartigen Verbindungen wieder hergestellt zu haben, welche durch die neuen Ideen über die Natur der Chlorwasserstoffsäure und überhaupt durch die Erscheinungen, welche die Wasserstoffsäuren darbieten, das heisst durch die Haloïdsalze, verloren zu gehen schien.

Zu der wunderbaren Aehnlichkeit zwischen Sauerstoffsalzen und Haloïdsalzen gehört auch die, dass sie sowohl saure als basische Salze bilden, welche den entsprechenden Sauerstoffsalzen so ähnlich sind, dass man dadurch wohl verleitet werden könnte, auf gleiche innere Natur zu schliessen.

Saure Haloïdsalze entstehen, wenn ein neutrales Haloïdsalz sich mit der Wasserstoffsäure des darin enthaltenen Salzbilders zu einem Salze verbindet, welches in fester Form abgeschieden werden kann; z. B. wenn sich Fluorkalium mit Fluorwasserstoffsäure verbindet, oder Chlorgold zu einem krystallisirenden Salz mit Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Diese sauren Salze sind indess nicht zahlreich. Wir nennen sie, um allzu lange Namen zu vermeiden, z. B. saures Fluorkalium, saures Chlorgold. Wie man kürzlich gefunden hat, können sich Chlorüre mit Chromsäure zu eignen sauren Salzen verbinden, die von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und zweifach-chromsaure Salze zersetzt werden.

Basische Haloïdsalze sind allgemeiner. Sie entstehen, wenn ein neutrales Haloïdsalz mit dem Oxyde des in dem Salze befindlichen Metalles verbunden wird, z. B. wenn sich Chlorblei mit Bleioxyd verbindet, und diese basischen Salze haben gleich beschaffene Multipeln der Salzbasis, d. h. vom Oxyde, wie die basischen Sauerstoffsalze, so, dass nämlich das Oxyd entweder dieselbe Menge oder 2-, 3-, 5mal so viel Metall enthalten kann, wie das neutrale Haloïdsalz, womit es verbunden ist. Diese basischen Haloïdsalze werden folgendermaassen benannt: halb basisch, wenn 2 Atome neutrales Salz mit 1 Atom Oxyd verbunden sind, einfach basisch, wenn 1 Atom neutrales Salz 1 Atom Oxyd aufgenommen hat, zweifach, dreifach basisch, wenn das Salz mit 2 oder 3 Atomen Oxyd verbunden ist, u. s. w.

Man würde vergebens versuchen, diese basischen Salze dem Ansehen nach von basischen Sauerstoffsalzen zu unterscheiden; so gleicht z. B. wasserhaltiges basisches schwefelsaures Eisenoxyd vollkommen der wasserhaltigen Verbindung von Chloreisen mit Eisenoxyd (d. i. dem basischen salzsauren Eisenoxyd der älteren Theorie).

Bei den Haloïdsalzen ist ausserdem der Umstand zu bemerken, dass die Metalle, welche zwei basische Oxyde haben, auch immer zwei Haloïdsalze geben, wovon das eine dem Oxydulsalze, das andere dem Oxydsalze proportional ist, und dass, wenn diese basisch werden, das Oxydul sich nie mit dem Haloïdsalze verbindet, welches dem Oxyde, und das Oxyd nie mit dem, welches dem Oxydul entspricht, gerade so, wie diess bei den Sauerstoffsalzen stattfindet. Manche Haloïdsalze geben auch mit Schwefelbasen basische Salze, wie z. B. die Verbindung der Quecksilber-Haloïdsalze mit dem Quecksilber-Bisulfuret zeigt.

Doppelte Haloïdsalze werden gebildet *a*) von zwei Haloïdsalzen, in welchen der Salzbilder ein und derselbe ist, die Metalle aber von entgegengesetzten elektrischen Eigenschaften sind, z. B. von Chlorkalium und Chlorgold, von Fluorkalium und Fluorkiesel. Die Nomenclatur dieser Salze hat Schwierigkeiten, wenn sie zugleich kurz und klar sein soll. Man kann z. B. sagen: Doppelchlorür von Kalium und Eisen, oder Chloreisenkalium; allein dann wird im letzteren Falle nicht der Verbindungsgrad ausgedrückt, und es giebt Doppelsalze, worin das eine Salz Chlorür und das andere Chlorid ist. Man sucht diess dann dadurch auszudrücken, dass man die höhere Verbindungsstufe zuletzt setzt und im Allgemeinen, dass man das elektronegative Salz am Ende nennt, z. B. Kaliumplatinchlorür, Kaliumplatinchlorid, Kaliumeisencyanür, Kaliumeisencyanid. Sollten beide einem solchen höheren Verbindungsgrade angehören, so bleibt nichts übrig, als das Salz ein Doppelchlorid von seinen Radicalen, z. B. Doppelchlorid von Kupfer und Platin, zu nennen. Wenn es bloss eine Verbindungsstufe zwischen dem Salzbilder und den Radikalen in beiden Salzen giebt, so entsteht keine Unsicherheit, wenn man sagt z. B. Fluorkieselkalium, Fluorborkalium, statt Kaliumkieselfluorid, Kaliumborfluorid, denn diese Salze sind immer auf einerlei Weise zusammengesetzt. Wenn sich einfache

Salze zu mehreren ungleichen Atomen verbinden, so lässt sich diess vor der Hand nur durch die Zusammensetzungsformeln oder durch Umschreibung ausdrücken. — *b*) werden doppelte Haloïdsalze gebildet aus zwei Haloïdsalzen, in welchen ein und dasselbe Metall mit verschiedenen Salzbildern enthalten ist, z. B. das Doppelsalz von Fluorbarium mit Chlorbarium, von Fluorblei mit Chlorblei; diese erhalten dann die Namen Chlorfluorbarium, Chlorfluorblei.

Es giebt aber noch eine Art von Doppelsalzen, welche aus einem Haloïdsalze und einem Sauerstoffsalze bestehen. Solche sind z. B. die Verbindung von Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd, von Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, von Fluoraluminium und kieselsaurer Thonerde (Topas), die von Wöhler entdeckten Doppelsalze von salpetersaurem Silberoxyd theils mit Cyansilber und theils mit Cyanquecksilber, die von Winkler entdeckte Verbindung von Quecksilbercyanid mit ameisensaurem Kali, und die von Fritsche entdeckten Salze aus Chlorcalcium, theils mit oxalsaurer, theils mit essigsaurer Kalkerde.

Dreifache Haloïdsalze (doppelte Doppelsalze) giebt es ebenfalls, wiewohl ihre Anzahl bis jetzt noch sehr beschränkt ist. Sie entstehen, wenn zwei Doppelsalze, die ein Salz gemeinschaftlich haben, sich zu einem einzigen Salz vereinigen, welches dann eigentlich aus drei Salzen zusammengesetzt ist und desshalb ein Tripelsalz genannt werden kann. Die einzigen Salze der Art, die bisher untersucht worden, sind die von Mosander entdeckten Verbindungen von Cyaneisenkalium mit anderen Cyaneisenmetallen.

Bevor ich diesen Gegenstand verlasse, will ich einige Worte über die Ansichten von einfachen und doppelten Haloïdsalzen anführen, die v. Bonsdorff geltend zu machen gesucht hat und worin ihm verschiedene Chemiker gefolgt sind. — Nach dieser Ansicht wird kein Körper Salz genannt, der nicht wenigstens 3 Bestandtheile hat. Die einfachen Haloïdsalze haben nur zwei und werden daher, gleich den Oxyden, als Säuren oder Basen betrachtet und erst ihre Doppelsalze für einfache Salze gehalten. Nach dieser Ansicht sind kaustisches Natron und Kochsalz analog und beide Basen. Die Chloride von Gold und Quecksilber werden als Säuren betrachtet, analog den Sauerstoffsäuren, und ihre Verbindungen

mit z. B. Chlorkalium werden nach der lateinischen Nomenclatur *Chloroauras* und *Chlorohydrargyras kalicus* genannt. Mehrere Chemiker legen auf diese Ansicht grossen Werth. Es ist jedoch viel gleichgültiger, als die Meisten glauben, welche von diesen Ansichten man wählt, nur dass man stets eine und dieselbe befolge. Beide stimmen mit einander überein, sowohl hinsichtlich des quantitativen Verhältnisses der Zusammensetzung, als hinsichtlich des Begriffes von den Kräften, worauf sie beruht, dass nämlich der eine Bestandtheil elektropositiv und der andere elektronegativ ist, so wie sie sich auch nicht in dem Begriff, welcher von beiden negativ oder positiv ist, unterscheiden, und endlich bleibt auch die Aufstellung in chemischen Formeln nach beiden Ansichten gleich. Sie unterscheiden sich nur in der Art, wie sie Aehnlichkeiten mit den Sauerstoffsalzen und ihren Bestandtheilen suchen, nach welchen Aehnlichkeiten sie dann classificirt und benannt werden. Die eine Ansicht findet kaustisches Natron analog mit Kochsalz, weil beide nur zwei Bestandtheile haben. Die andere findet Kochsalz mehr ähnlich dem salpetersauren Natron, sowohl hinsichtlich seines Verhaltens zu vielen Reagentien, als in Beziehung auf unsere äusseren Sinne, obgleich es drei Bestandtheile hat, und findet dagegen, dass kaustisches Natron von beiden sehr abweichende Eigenschaften besitzt. Vergleichungen und Aufstellungen von Aehnlichkeiten hängen von der Individualität des Vergleichenden ab. Diejenige Vergleichung wird natürlicherweise am meisten befolgt, welche mit der Individualität der Meisten am besten übereinstimmt.

Indessen können auch einige Umstände hervorgehoben werden, welche mit v. Bonsdorff's Art zu vergleichen in offenbarem Widerspruch stehen. So haben z. B. die elektronegativsten Radikale, als Schwefel, Selen, Phosphor, Arsenik, Kohlenstoff, die mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren bilden, in ihren Verbindungen mit Chlor so wenig Neigung, sich mit den Chlorüren der alkalischen Metalle zu verbinden, dass, wenn auch diese Verbindungen wirklich existiren, sie doch noch nicht dargestellt werden konnten; während dagegen Chlorverbindungen von geringer elektrochemischer Verschiedenheit sich mit derselben Leichtigkeit, wie zwei Sauerstoffsalze, zu Doppelsalzen verbinden; und oft, wenn solche zwischen zwei

Chlorüren gebildet werden, verbinden sich auch die Sauerstoffsalze derselben Radikale zu Doppelsalzen, wie z. B. Chlorkalium oder Chlorammonium mit Chlormagnesium, und schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak mit schwefelsaurer Talkerde. Offenbar kann, in Verbindungen dieser Art, Chlormagnesium nicht mit grösserem Recht, als schwefelsaure Talkerde, als Säure betrachtet werden. Ausserdem kann noch hinzugefügt werden, dass Doppelsalze aus einem Sauerstoffsalz und einem Haloïdsalz nicht auf eine natürliche Weise sich mit dieser Ansicht in Einklang bringen lassen *).

*) An dieser Stelle habe ich nun noch in der Kürze die älteren, nun verlassenen, Ansichten von der Natur der Haloïdsalze und vorzüglich von der der salzsauren Salze auseinanderzusetzen. Diese wurden von den älteren Chemikern als Sauerstoffsalze betrachtet. Wenn Kochsalz mittelst wasserhaltiger Schwefelsäure zersetzt wurde, so glaubte man, dass die Schwefelsäure in Folge einer stärkeren Verwandtschaft zu dem Natron, welches man in dem Kochsalz als mit der Salzsäure verbunden annahm, letztere austreibe, welche sich nun mit dem Wasser der Schwefelsäure zu wasserhaltiger Salzsäure verbinde und als Gas entweiche. Die Chlorwasserstoffsäure der neueren Chemiker, welche von diesen oft Salzsäure genannt wird, ist demnach dasselbe, was die wasserhaltige Salzsäure der älteren Lehre ist. Die eigentliche Salzsäure dieser Lehre, welche zurückbleiben würde, wenn man sich einen Antheil Wasser dem salzsauren Gase entzogen dächte, oder die Säure, welche man im Kochsalze mit dem Natron verbunden annahm, konnte nicht in isolirter Gestalt dargestellt werden. Man nahm an, diess rühre davon her, dass die Affinitäten dieser Säure zu stark wären, als dass sie durch eine einfache Verwandtschaft überwunden werden könnten, und dass immer die Gegenwart eines oxydirten Körpers erfordert würde, mit welchem sich die reine Salzsäure verbinden könnte, wie z. B. das Wasser aus der wasserhaltigen Schwefelsäure, oder selbst auch nur die Gegenwart von Sauerstoff, womit sich dann die Säure zu einer höheren Oxydationsstufe verbinden konnte, für welche man damals Chlor hielt. Versuchte man dagegen, das salzsaure Gas, d. i. die wasserhaltige Salzsäure, mittelst eines Körpers zu reduciren, welcher grosse Affinität zum Sauerstoff hat, z. B. Kalium, so wurde nur der Wasserstoff in dem Wasser der Salzsäure reducirt, es wurde Wasserstoffgas entwickelt, und die wasserfreie Salzsäure verband sich mit dem neugebildeten Kali zu salzsaurem Kali, einem Salze, in welchem sich die Verwandtschaft der Base zur Säure zur Verwandtschaft zwischen dem Sauerstoff und dem Radikal in der Säure addirte und dadurch die letztere unüberwindlich machte. Dieses Kali musste auch gerade zur Sättigung der

II. Amphidsalze. **Von diesen sind nur die beiden ersten Gattungen, die Sauerstoffsalze und Schwefelsalze, bekannt; von den beiden übrigen weiss man nur, dass sie existiren.**

Salzsäure hinreichend sein, denn das Wasser in den wasserhaltigen Säuren hält, wie wir gesehen haben, eben so viel Sauerstoff, wie eine jede Basis, wodurch die Säure neutralisirt wird. — Versuchte man aber, mit Kalium die höhere Oxydationsstufe der Salzsäure (das oxydirt salzsaure Gas) zu zersetzen, so fand jenes darin genau dieselbe Menge Sauerstoff, welche zur Bildung desjenigen Kali's nöthig war, wodurch die supponirte Salzsäure gerade zu einem Salze gesättiget werden sollte. Und diese Theorie setzte also auf gewisse Weise die Unmöglichkeit voraus, auf diesem Wege die Salzsäure zu reduciren. — Es ist hieraus klar, dass alle diese Verhältnisse möglich waren, und dass, da sie zugleich in allen Theilen mit den Gesetzen für die chemischen Proportionen auf eine solche Weise übereinstimmten, dass man nach dieser Theorie die Verbindung der Salzsäure mit Sauerstoff, Wasser und Salzbasen, zu neutralen und basischen Salzen, *a priori* voraussehen, und quantitativ mit Sicherheit bestimmen konnte, nur die überzeugendsten Gegengründe veranlassen konnten, sie für die nun angenommene Ansicht aufzugeben, welche in ihrer ersten Entwickelung so wenig analog mit dem zu sein schien, was wir über die Natur und Zusammensetzung der Salze zu wissen glaubten.

Das Chlor betrachtete man als ein höheres Oxyd der Salzsäure, deren Radikal darin 1½mal so viel Sauerstoff wie in der Salzsäure aufnahm, deren Sauerstoffgehalt mit vieler Wahrscheinlichkeit aus ihrer Sättigungscapacität berechnet werden zu können schien, und welcher 2mal so gross war wie der Sauerstoff in der Basis, wovon sie neutralisirt wurde. Im Chloroxyd nahm man doppelt so viel Sauerstoff wie in der Salzsäure an, und da weder Chlor noch Chloroxyd mit oxydirten Körpern verbunden werden konnte, ohne dass in diesen eine Umsetzung des Sauerstoffs, eine die Superoxyde charakterisirende Eigenschaft, stattfand, so wurde ich dadurch veranlasst, in dem Geiste der älteren Theorie, Chlor das Superoxydul, und Chloroxyd das Superoxyd der Salzsäure zu nennen. Die Säuren des Chlors wurden als noch höhere Oxydationsstufen betrachtet, und oxydirte salzige Säure, oxydirte Salzsäure und überoxydirte Salzsäure genannt. Hierbei war es gewiss ein bei anderen Körpern unbekannter Umstand, dass die erste Oxydationsstufe des Salzsäure-Radikals eine starke Säure sein, der zweiten und dritten aber das Vermögen fehlen sollte, sich mit Oxyden verbinden zu können, während die drei darauf folgenden wieder Säuren waren.

Thénard und Gay-Lussac zeigten zuerst, dass, da weder das salzsaure Gas, noch das sogenannte oxydirt salzsaure Gas (Chlor) auf eine solche Weise zersetzt werden konnten, dass ein

1. *Sauerstoffsalze.* Sie machen die grösste Anzahl von Körpern aus, mit denen sich der Chemiker zu beschäftigen hat.

Gehalt an Sauerstoff darin dargethan wurde, die Sache sich auch anders, als man bisher glaubte, verhalten könnte, und sie entwarfen dabei die ersten Züge von dem, was wir nun vom Chlor und seinen Verbindungen annehmen; sie gaben aber zu, dass die ältere Erklärungsweise einen Vorzug in der vollkommenen Analogie der salzsauren Salze (Chlormetalle) mit den Sauerstoffsalzen im Allgemeinen habe. Humphry Davy nahm zu derselben Zeit (1810) diesen Gegenstand auf, und suchte durch sehr interessante Forschungen zu beweisen, dass die einzige richtige Weise, die Natur dieser Körper zu betrachten, die sei, dass man das Chlor als einen einfachen Körper betrachte. Der Umstand, dass Kohle bei keiner höheren Temperatur das Chlorgas zersetzen oder sonst verändern konnte, war einer der am meisten gegen die Idee sprechenden Beweise, dass das Chlor ein Superoxyd sei. Indessen konnten die Vertheidiger der älteren Ansicht dabei wieder erinnern, dass, wenn eine Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure, in dem Verhältnisse, welches durch die Zersetzung des Superoxyduls entstehen würde, wahrscheinlich nicht existire, auch keine Einwirkung beider Körper auf einander stattfinden könne. Aber auch dieser letzte Gegenbeweis ging verloren, als Faraday nicht weniger als drei Verbindungen von Chlor und Kohlenstoff entdeckte, welche ich schon abgehandelt habe. Davy's Ansichten von der Natur der Salzsäure wurden sehr bald von den meisten europäischen Chemikern angenommen. Ich bin eine Zeit lang fast der Einzige gewesen, welcher nicht von ihrem entschiedenen Vorzuge überzeugt war, und ich suchte durch Vergleichung der beiden Ansichten mit einander und durch Thatsachen darzuthun, dass der Mangel an Beweisen für die Möglichkeit der Zersetzung des Chlorgases auf der einen Seite, auf der anderen durch den Mangel an Analogie in Zusammensetzung mit anderen Verbindungen von der grössten Aehnlichkeit in äusseren Verhältnissen und in chemischen Eigenschaften, z. B. zwischen salpetersaurem Bleioxyd und Chlorblei, salpetersaurem Natron und Kochsalz, aufgewogen werde. Aber Gay-Lussac's meisterhafte Untersuchungen über das Cyan, die Cyanwasserstoffsäure, die Cyanmetalle, welche letztere man bis dahin für Verbindungen oxydirter Salzbasen mit einer, ihrer genauen Zusammensetzung nach, unbekannten Sauerstoffsäure, der Blausäure, hielt, bewiesen, ohne einen möglichen Einwurf, dass die neue Theorie vom Chlor und seinen Verbindungen in ihrer ganzen Ausdehnung beim Cyan, der Cyanwasserstoffsäure und den Cyanmetallen statthabe, und hierdurch wurde das letzte Argument zu Gunsten der älteren Theorie hinweggeräumt, nämlich der Mangel an Analogie mit den Sauerstoffsalzen; es wurde daraus klar, dass Sauerstoff kein nothwendiger

hat. Sie sind entweder sauer, neutral oder basisch. Die sauren werden nach den Säure-Multipeln benannt. Ist die Basis mit $1\frac{1}{2}$-, 2- oder 4mal so viel Säure wie im neutralen Salz verbunden, so sagt man z. B. anderthalb-kohlensaure, oder zweifach-schwefelsaure, vierfach-oxalsaure Salze. Die Nomenclatur für die basischen Sauerstoffsalze ist dieselbe wie die für die basischen Haloïdsalze. Halb-, einfach-, zweifach-, dreifach-basisch drücken die Multipeln von Basis aus, die sich zu dem neutralen Salz hinzuaddirt haben, nicht die Multipeln von Basis, womit die Säure verbunden ist. Wenn auch letzteres bei den Sauerstoffsalzen am natürlichsten scheinen könnte, so würde es doch bedeutende Uebelstände mit sich führen, wenn die Zahl in der Nomenclatur der basischen Haloïdsalze eine andere oder grössere Basicität in der der basischen Sauerstoffsalze ausdrücken würde. Auch pflegt man sie durch Anwendung von Bruchzahlen zu benennen, z. B. zwei Drittel schwefelsaures Eisenoxyd, viertel salpetersaures Bleioxyd, für halb basisches schwefelsaures Eisenoxyd und dreifach basisches salpetersaures Bleioxyd. Ich ziehe erstere Benennungsweise vor, weil die in der Benennung beabsichtigte Darlegung des Zahlenverhältnisses in ganzen Zahlen stets leichter fasslich wird, als in Brüchen.

Aus der Sättigungscapacität der Säure, verglichen mit ihrem Sauerstoffgehalte, lassen sich die Verhältnisse berechnen, in welchen sie mit Basis übersättiget werden kann, oder nicht. Z. B. die Schwefelsäure und überhaupt alle diejenigen Säuren, welche in ihren neutralen Verbindungen 3mal so viel Sauer-

---

Bestandtheil sei, wenn ein Körper alle die Eigenschaften haben soll, welche wir den Salzen beilegen, und von diesem Augenblick an wurde die Ueberlegenheit auf Seiten der neueren Ansichten unwidersprechlich. Es ergab sich dann von selbst, dass alle die Salze, in welchen die Gegenwart des Sauerstoffs nicht durch Versuche dargethan werden kann, als von gleicher Natur wie die Verbindungen des Chlors mit Metallen betrachtet werden mussten, dass folglich die Jod-, Brom- und Fluor-Verbindungen ebenfalls zur Klasse der Haloïdsalze gehörten. Es ist klar, dass gerade dadurch, dass diese zu den Salzen gerechnet werden, die Entdeckung von Sauerstoff in irgend einem derselben, so wichtig diess an und für sich selbst wäre, nur eine sehr unbedeutende Umstellung in dem chemischen Systeme bewirken würde.

stoff als die Basis enthalten, nehmen nicht gern 2, und vielleicht nie 4mal so viel Basis auf, als sich im neutralen Salze befindet, sondern nehmen $1\frac{1}{2}$-, 3-, 6- und 12mal so viel davon auf. Dagegen können solche Säuren, welche doppelt oder 4mal so viel Sauerstoff als die neutralisirende Basis enthalten, in den basischen Salzen nicht das $1\frac{1}{2}$- oder 3fache von der im neutralen Salze befindlichen Basis aufnehmen, sondern verbinden sich stets mit der 2-, 4- oder 8fachen Menge dieser Basis.

Zuweilen verbindet sich eine Säure mit zwei Basen, zuweilen auch eine Base mit zwei Säuren. Dergleichen Salze nennt man Doppelsalze. Von dieser Art sind der Alaun, aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde bestehend; das Seignettesalz, aus weinsaurem Kali und weinsaurem Natron zusammengesetzt u. m. a. Die Doppelsalze, welche aus zwei Basen mit einer Säure bestehen, sind die gewöhnlichsten und werden Doppelsalze mit einer Säure genannt; diejenigen, welche eine Basis mit zwei Säuren enthalten, nennt man Doppelsalze mit einer Basis. Wenn solche Doppelsalze einen eigenen bestimmten Namen haben, so bedient man sich desselben gern, um einer langen, oft übelklingenden, aus mehreren Worten zusammengesetzten Benennung auszuweichen; z. B. Alaun für schwefelsaure Kali-Thonerde, Seignettesalz für weinsaures Kali-Natron. Von mehr als dreifach zusammengesetzten Salzen hat man keine richtig untersuchten Beispiele.

Die Menge verschiedener Basen, welche zur Sättigung einer gewissen Säure erforderlich ist, steht immer in einem bestimmten Verhältnisse mit denjenigen Quantitäten derselben Basen, die zur Sättigung einer anderen Säure erfordert wird, so dass man von den bekannten Mengen der Bestandtheile in einigen Salzen einen ziemlich sicheren Schluss auf ihre Mengen in anderen Salzen machen kann, wo man sie vorher nicht kannte. So verhält sich z. B. die Menge Kali, welche 100 Th. Schwefelsäure sättiget, zu der Menge Natron, welche eben so viele Theile dieser Säure sättiget, wie sich das Kali zu dem Natron verhält, welche beide 100 Theile Salpetersäure sättigen. Der Grund davon ist, dass die Säuren für alle Basen einerlei Sättigungscapacität besitzen, d. h. mit anderen Worten: dass die Mengen der verschiedenen Basen,

welche zur Sättigung einer gegebenen Gewichtsmenge von einer und derselben Säure erforderlich sind, immer dieselbe Menge Sauerstoff enthalten müssen. Wenn nun z. B. die Sättigungscapacität der Schwefelsäure 19,96, die der Salpetersäure aber 14,76 beträgt, so folgt daraus, dass diejenige Menge Kali, welche 19,96 Sauerstoff enthält, zu einer Menge Natron, Baryterde oder irgend einer andern Basis, deren Sauerstoffgehalt 19,96 ist, sich verhalten müsse, wie eine 14,76 Sauerstoff haltende Menge Kali sich verhält zu einer Menge Natron oder irgend einer anderen Basis, welche 14,76 Sauerstoff enthält. Daher kommt es, dass zwei in Wasser aufgelöste neutrale Salze, wenn man sie mit einander mischt, ihre Neutralität beibehalten, selbst wenn sie einander zerlegen.

Es ist klar, dass, wenn man die Sättigungscapacität einer Säure kennt, sich leicht berechnen lässt, wieviel dieselbe von jedem oxydirten Körper, dessen Sauerstoffgehalt bekannt ist, aufnimmt, um mit demselben eine neutrale Verbindung zu bilden, und das Resultat dieser Berechnung ist immer zuverlässiger, als das Resultat einer unmittelbaren Analyse, weil die Berechnung sich auf solche Analysen gründet, die am leichtesten das sicherste Resultat geben können. Umgekehrt kann man, wenn die Sättigungscapacität einer Säure bekannt ist, aus der Menge Basis, welche zur Neutralisation der Säure erforderlich ist, den Sauerstoffgehalt in dem Oxyde berechnen. Der genaue Gehalt von Sauerstoff in mehreren Oxyden, welche nicht unmittelbar analysirt werden konnten, ist auf diese Art bekannt geworden. Das Einzige, was sich bei einem Salze nicht berechnen lässt, ist sein Gehalt an Krystallwasser, der durch Versuche gefunden werden muss; und obschon der Sauerstoffgehalt dieses Wassers immer ein Multiplum und selten ein Submultiplum vom Sauerstoff der Basis ist, so ist doch dieses Multiplum bei den verschiedenen Salzen, welche eine Basis bilden kann, sehr veränderlich.

Jede Säure kann mit jeder Basis ein Salz geben. Dennoch findet man die eine und die andere Ausnahme davon, indem z. B. die Thonerde sich nicht mit der Kohlensäure verbinden kann. Die Anzahl der einfachen Sauerstoffsalze findet man daher, wenn man die Zahl der Säuren mit der Zahl der Basen multiplicirt; diese Anzahl kann sich aber durch die

Doppelsalze unendlich vergrössern. Man giebt sie über 2000 an. Der kleinste Theil dieser Salze ist untersucht, und manche Salze, welche möglich sind, haben vielleicht niemals existirt. Auch sind sehr viele darunter ohne sonderliche Erheblichkeit und verdienen keine besondere Beschreibung.

Manche chemische Schriftsteller theilen die Salze nach den Säuren, andere nach den Basen ein. Diess ist in Hinsicht der alkalischen Salze ziemlich gleichgültig; die Erdsalze aber, und vorzüglich die eigentlichen Metallsalze, werden mehr durch die Basis, als durch die Säure, charakterisirt; ich werde sie daher nach den Basen aufführen.

Man hat ferner die Sauerstoffsalze eingetheilt in Neutralsalze, in welchen die Säure und Basis einander auf das Vollkommenste gesättigt haben, welches bei den alkalischen und den meisten Erdsalzen der Fall ist; und in Mittelsalze, worin die Säure nicht so vollständig mit Basis gesättigt ist, dass sie als Säure zu reagiren aufhörte, von welcher Art mehrere Erdsalze und die meisten Metallsalze sind. Dieser Eintheilung folgt man indessen jetzt nicht mehr, sondern rechnet gewöhnlich alle Salze zu den neutralen, in welchen der Sauerstoff der Säure und Basis in demselben Verhältnisse steht, welches in den neutralsten Verbindungen stattfindet, die eine Säure mit den Alkalien oder alkalischen Erden geben kann. So betrachten wir z. B. den Alaun als ein neutrales Salz, wiewohl derselbe stark als Säure reagirt, weil der Sauerstoff der Schwefelsäure, wie im neutralen schwefelsauren Kali und Natron, dreimal so viel beträgt, als der Sauerstoff der Basen zusammengenommen. Allein die Thonerde hebt, als eine der schwächeren Basen, nicht alle Eigenschaften der Säure auf, und dadurch behält der Alaun die Eigenschaft, sauer zu schmecken und das Lackmuspapier zu röthen.

Dieselbe Neigung, welche die Metalle zeigen, sich mit Metalloïden und mit einander zu verbinden, zeigen auch ihre Oxyde, und gewöhnlich, wiewohl nicht immer, findet man, dass die Oxyde vorzüglich in denjenigen Verhältnissen sich mit einander verbinden, worin ihre Radikale vorzugsweise Verbindungen eingehen. Daher entsprechen gewöhnlich Schwefel-, Selen- und Arsenik-Metalle den neutralen schwefelsauren, selensauren und arseniksauren Metallsalzen, und überhaupt hängt das gegenseitige Verbindungsbestreben der Oxyde von dem

der Radikale auf eine solche Weise ab, dass die Dazwischenkunft des Sauerstoffs nur dieses Bestreben vermehrt, und es thätiger macht durch die grössere Auflöslichkeit der Oxyde, weil diese in flüssigem Zustande besser auf einander wirken können.

Im Allgemeinen, wenn ein Metall mehrere basische Oxyde hat, ist das niedrigste (das Oxydul) die stärkste Base, wie z. B. beim Mangan und beim Eisen. Bei einigen trifft aber der Fall ein, dass ihre Oxydule auf der Gränze zwischen Salzbasen und Suboxyden stehen, und bei allen diesen ist das Oxyd eine stärkere Basis als das Oxydul, wie z. B. beim Quecksilber, Kupfer und Platin. Dieser Umstand scheint mit den Proportionen in der Zusammensetzung dieser Oxyde in Verbindung zu stehen. Dabei ist noch zu bemerken, dass solche Basen, die aus 1 Atom Radikal und 1 At. Sauerstoff bestehen, stärker sind, d. h. ein grösseres Verbindungsbestreben haben, als diejenigen Basen von demselben Radikal, worin 2 At. Radikal mit 1 oder mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sind.

Wenn man in die Auflösung eines neutralen Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zu Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft, als das aufgelöste, hat, so wird dieses in metallischer Form ausgeschieden, indem das erstere sich auflöst. Die Auflösung bleibt dabei neutral, ohne dass Säure frei wird, und ohne dass sich mehr von dem zugesetzten Metalle oxydirt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist*). Dieser Umstand hängt, wie schon gesagt, davon ab, dass jede Säure in der Menge von jeder Basis, die zu ihrer Neutralisirung erforderlich ist, dieselbe Quantität Sauerstoff aufnimmt, so dass in dem Metallsalze, welches zersetzt wird, die Säure und der Sauerstoff der Basis unverändert bleiben, während das metallische Radikal der Basis mit einem anderen vertauscht wird. Nimmt man die Pag. 9 angeführte, von Dulong vorgeschlagene Ansicht von der Zusammensetzung

*) Dabei muss man jedoch berücksichtigen, dass, wenn man den Versuch fortsetzt, bis dass der ganze Gehalt des auszufällenden Metalls ganz abgeschieden ist, ein elektrischer Prozess zwischen dem gefällten und dem fällenden fortfährt, wodurch dieses nachher auf Kosten des Wassers oxydirt wird, ohne dass zu seiner Auflösung nothwendig Säure vorhanden ist.

der Salze an, so folgt die beobachtete Thatsache unmittelbar aus der Theorie.

2. *Schwefelsalze.* Die Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, welche den basischen Oxyden entsprechen (d. h. die, welche durch wechselseitige Zersetzung des basischen Oxyds mit Schwefelwasserstoffgas entstehen), spielen in diesen Verbindungen die Rolle der Basen. Die höheren Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle besitzen dieses Vermögen nicht, und verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Superoxyde; sie verbinden sich mit keinem anderen Schwefelmetall, können aber ihren Schwefelüberschuss an andere Metalle absetzen. Die Schwefelungsstufen der elektronegativen Metalle, deren Zusammensetzung mit der der Metallsäuren proportional ist, verbinden sich, nach Art der Säuren, mit den elektropositiven Schwefelmetallen, auf eine solche Weise und in solchen Verhältnissen, dass, wenn der Schwefel gegen gleich viele Sauerstoff-Atome ausgetauscht werden würde, irgend eins von den Salzen entstände, welche die nämlichen Radikale in ihrem oxydirten Zustande hervorbringen können.

So wie elektropositive Oxyde sich zuweilen mit einander verbinden, so vereinigen sich auch bisweilen elektropositive Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen mit Schwefelkupfer, und die Natur stellt davon im Mineralreich eine ziemlich grosse Anzahl in Krystallform dar. Sie sind grösstentheils so zusammengesetzt, dass, wenn sie oxydirt werden, ein schwefelsaures Doppelsalz daraus entsteht. Sie entsprechen Doppelsalzen von zwei Basen mit einer Säure. Sehr selten kommen deren drei, auf eine solche Weise verbunden, vor, dass sie für eine einzige und wirkliche chemische Verbindung angesehen werden können. — Die Nomenclatur der Schwefelsalze betreffend, vergleiche Seite 4.

Es giebt mehrfache Arten, die Schwefelsalze hervorzubringen: 1) Man löst ein Sauerstoffsalz in sehr wenigem Wasser auf und leitet durch die Auflösung so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis alles Sauerstoffsalz zersetzt ist; oder man vermischt das letztere mit Ammonium-Sulfhydrat, und treibt das frei gewordene Ammoniak, so wie das überschüssige Sulfhydrat durch Destillation aus. Bei dieser Operation wird das Sauerstoffsalz in Schwefelsalz umgeändert, indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit

dem Sauerstoff des Salzes Wasser bildet. Sie ist aber nur auf die von Metallsäuren gebildeten Salze anwendbar, und gelingt nicht mit den salpetersauren, kohlensauren oder phosphorsauren Salzen.

2) Z. B. in Wasser aufgelöstes Schwefelkalium wird mit dem elektronegativen Schwefelmetall vermischt, welches sich dann in der Flüssigkeit auflöst, bis das Schwefelkalium gesättigt ist. Dieses Salz kann nun angewandt werden, um durch doppelte Zersetzung mit einem Sauerstoffsalze, mit irgend einer anderen Salzbasis, das Radikal derselben in den Zustand eines Schwefelsalzes zu versetzen.

3) In Wasser aufgelöstes Kalium-Sulfhydrat wird mit dem gepulverten elektronegativen Schwefelmetall vermischt, welches sich dann auflöst und Schwefelwasserstoffgas mit Aufbrausen austreibt, gerade so, wie wenn kohlensaures Gas mit Aufbrausen von einer stärkeren Sauerstoffsäure ausgetrieben wird.

4) Man löst das metallische Sulfid in kaustischem Alkali; dabei oxydirt sich das Metall auf Kosten des Kalis zu Säure, welche sich mit einem anderen Theile des Kalis zu einem oxymetallsauren Kalisalze verbindet. Das hierbei reducirte Kalium verbindet sich mit dem Schwefel, welcher sich von dem elektronegativen Metalle trennte, zu Schwefelkalium, welches dann mit einem unzersetzten Theile des Schwefelmetalles in Verbindung tritt. Z. B. arseniges Sulfid löst sich sehr leicht in kaustischem Kali auf. Ein Theil des Schwefelarseniks wird dabei auf die Weise zersetzt, dass sich das Arsenik auf Kosten des Kalis zu arseniger Säure oxydirt, und der Schwefel, welchen das Arsenik frei werden lässt, verbindet sich mit dem Kalium des Kalis zu Schwefelkalium. Dieses sättigt sich mit einem anderen Theile des Schwefelarseniks zu Kalium-Sulfarsenit. Die Auflösung, welche dann erhalten wird, besteht immer aus einem mit einem Schwefelsalze gemengten Sauerstoffsalze. In dem hier angeführten Beispiele ist arsenigsaures Kali dieses Sauerstoffsalz, und man muss bemerken, dass es immer das elektronegative Metall und nicht der Schwefel ist, welches dabei die Säure in dem Sauerstoffsalze bildet *).

*) Hiervon machen jedoch das Schwefelgold, Schwefelplatin und Schwefeliridium eine Ausnahme.

5) Wenn in Wasser aufgelöstes Kalium-Sulfhydrat mit einer Metallsäure vermischt wird, so wird letztere auf Kosten der Schwefelwasserstoffsäure zu einem Metallsulfid reducirt, welches sich mit Schwefelkalium vereinigt. Da aber der Schwefelwasserstoff durch die Oxydation seines Wasserstoffs auf Kosten der Metallsäure keine, zur Sättigung des in der Flüssigkeit befindlichen Schwefelkaliums, hinreichende Menge des elektronegativen Schwefelmetalles hervorzubringen vermag, so wird ein Antheil Schwefelkalium zersetzt, dessen Kalium sich durch die Metallsäure zu Kali oxydirt, während das elektronegative Metall seinen Sauerstoff gegen Schwefel des Kaliums austauscht. Das so neugebildete Kali verbindet sich mit einem Theile der Metallsäure zu einem Salze, und wird desshalb sehr selten in der Flüssigkeit frei. Auch in diesem Falle wird folglich ein Sauerstoffsalz zugleich mit dem Schwefelsalz gebildet. Wird der Versuch mit Ammonium-Sulfhydrat und mit arseniger Säure oder Zinnoxydhydrat gemacht, so bemerkt man das Freiwerden des Alkalis, denn die Affinität des Ammoniaks zum Zinnoxyd oder zur arsenigen Säure ist zu schwach, um damit ein Salz hervorbringen zu können. Die Flüssigkeit riecht desshalb nachher stark nach Ammoniak. — In der analytischen Chemie bedient man sich sehr häufig der alkalischen Sulfhydrate, um damit die meisten elektronegativen, von ihnen auflösbaren, Metalloxyde von den elektropositiven zu trennen, welche zwar in Schwefelmetalle verwandelt, aber nicht aufgelöst werden.

6) Endlich können diese Verbindungen auch auf trockenem Wege erhalten werden, wenn z. B. das elektronegative Schwefelmetall in gehöriger Proportion mit kohlensaurem Alkali vermischt und in einem bedeckten Gefässe erhitzt wird. Die Kohlensäure wird ausgetrieben und das Alkali wirkt auf das Schwefelmetall gerade wie auf nassem Wege, es vertauscht einen Theil seines Sauerstoffs mit Schwefel und bildet ein zusammengeschmolzenes Gemenge eines Sauerstoffsalzes von Kali und der Metallsäure mit Schwefelsalz aus Schwefelkalium und dem Schwefelmetalle. In den meisten Fällen können diese dann durch Auflösung und Krystallisation getrennt werden.

Die nach den unter 2) und 3) aufgeführten Methoden bereiteten Schwefelsalze geben, wenn ihre wässrigen Auflösungen mit einer Säure vermischt werden, Schwefelwasser-

stoffgas, welches mit Aufbrausen entweicht, und Schwefelmetall, welches niederfällt. Es ist wahrscheinlich, dass diese Zersetzung mit vielen dieser Verbindungen so eingerichtet werden kann, dass der Schwefelwasserstoff und das Schwefelmetall, wenigstens eine Zeit lang, in Verbindung bleiben und eine Doppelsäure bilden, ähnlich der aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff; aber diess ist noch nicht hinreichend untersucht.

Die Schwefelsalze, welche nach der 4., 5. und 6. Methode bereitet sind, werden von Säuren auf die Art zersetzt, dass das elektronegative Schwefelmetall ohne alle Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, gleichsam als wäre es ohne alle Zersetzung in dem Alkali aufgelöst gewesen und nur durch dessen Sättigung gefällt worden. Die Ursache hiervon liegt darin, dass der Schwefelwasserstoff, welcher durch Oxydation von Schwefelkalium auf Kosten des Wassers gebildet werden müsste, entweder nicht gebildet oder in dem Bildungs-Augenblicke dadurch zersetzt wird, dass Kalium den Sauerstoff der Metallsäure aufnimmt und den Schwefel seinem Radikale wiedergiebt. Dessen ungeachtet ist es oft leicht, die Gegenwart des metallsauren Salzes in der Flüssigkeit dadurch zu beweisen, dass man die Auflösung z. B. mit Kupferoxydhydrat vermischt; das Kalium in dem Schwefelsalz oxydirt sich dann auf Kosten des Kupferoxyds, und es wird ein Schwefelsalz mit Schwefelkupfer zur Basis gefällt. Die Metallsäure findet man dann in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst, welche von dem unlöslichen Kupfer-Schwefelsalze abfiltrirt werden kann.

Bei Beschreibung der einzelnen Salze theilt man dieselben ein, entweder nach dem elektronegativen Bestandtheil, so, dass man z. B. alle schwefelsauren Salze der einzelnen Basen zusammen beschreibt, oder nach dem elektropositiven Bestandtheil, so, dass man alle Salze zusammen beschreibt, welche eine Basis mit den Säuren giebt. Ich habe der letzteren Anordnung den Vorzug gegeben, weil in einer grösseren Anzahl von Fällen die Basis im Salze in wissenschaftlicher, technischer und pharmaceutischer Hinsicht mehr interessirt, als die Säure. Die Salze besitzen gewisse allgemeine Charaktere,

welche auf eine solche Weise von ihren Bestandtheilen abhängen, dass z. B. alle schwefelsauren Salze Charaktere haben, welche theils von der Schwefelsäure, theils von ihrem Radikal, dem Schwefel, abhängen, und dass z. B. alle Kaliumsalze Charaktere besitzen, welche auf dem Kali beruhen, mit welcher Säure es auch verbunden sein mag. Die Kenntniss dieser Charaktere ist sehr wichtig und interessirt besonders den praktischen Chemiker, welcher, mit Hülfe derselben, leicht unterscheidet, mit welcher Art von Salz er zu thun haben kann. Ich werde desshalb zuerst in der Kürze über die Charaktere reden, welche den Salzen durch die Säuren zukommen, und dann bei den Salzen eines jeden Metalles der Eigenschaften erwähnen, welche dieselben durch die Basis haben.

Die Zusammensetzung der Salze wird mit deren eignen Formeln bezeichnet, die aus den früher angeführten Zeichen zusammengesetzt sind. Diese Formeln gewähren das leichteste Mittel, die Zusammensetzungsweise eines Salzes auszudrücken. Ich werde daher bei Beschreibung der einzelnen Salze, gleich nach dem Namen eines jeden, die Formel aufstellen, welche das Verhältniss zwischen Säure und Basis ausdrückt, wenn anders nicht Umstände veranlassen, die Formel erst weiter unten im Text anzuführen. Wo keine Formel angegeben ist, zeigt diess an, dass die Zusammensetzung noch unbestimmt ist. Als Beispiele solcher Formeln mögen folgende hergesetzt werden:

K Cl Chlorkalium. K F + H F Saures Fluorkalium.
N H⁴ Cl Chlorammonium. Pb Cl + 3 Pb Dreifach-basisches Chlorblei.
K S Schwefelsaures Kali. K S² Zweifach-schwefelsaures Kali.
Cu S + 2 Cu = Cu³ S Zweifach-basisches schwefelsaures Kupferoxyd.
Pb N + 3 Pb = Pb⁴ N Dreifach-basisches salpetersaures Bleioxyd.
K Cl + Pt Cl² Kaliumplatinchlorid.
K S + Al S³ Schwefelsaure Kali-Thonerde.
K Mo Kalium-Sulfomolybdat.
N H⁴ W Ammonium-Sulfowolframiat.

A. Haloïdsalze.

Chlormetalle (Chlorüre). Auf nassem Wege erkennt man sie an der Eigenschaft, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag zu geben, der in allen Säuren unlöslich

ist. Mit concentrirter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd entwickeln sie Chlor. Vor dem Löthrohr erkennt man sie, wenn man in der geschmolzenen Perle vom phosphorsauren Ammoniak-Natron zuerst Kupferoxyd bis fast zur Sättigung der freien Phosphorsäure, und dann etwas von dem zu prüfenden Salze einschmilzt, wobei sich Chlorkupfer entwickelt, welches einen Augenblick lang die Flamme um die Glasperle herum blau färbt. Auch kann man ein lösliches Chlormetall daran erkennen, dass, wenn man einen Tropfen seiner Auflösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd auf polirtes Silber bringt, dieses nach einiger Zeit geschwärzt wird.

Saure Chlormetalle sind sehr selten. Dagegen giebt es basische in der Art, dass sich das Chlormetall mit einer Quantität vom Oxyd desselben Metalls verbindet, welches 1-, 2-, 3- und 7mal so viel Metall als das Chlormetall enthält.

Brommetalle (Bromüre). Sie sind den Chlormetallen sehr ähnlich und mit diesen isomorph. Um sie von einander zu unterscheiden, schmilzt man ein festes Brommetall in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre mit wasserfreiem zweifach-schwefelsauren Kali. Es entwickelt sich dann ein Gemenge von schwefliger Säure und Bromdampf, worin letzterer durch seine rothe Farbe leicht zu erkennen ist. In Auflösungen entdeckt man die Gegenwart eines Brommetalls dadurch, dass man etwas Chlorgas in die Auflösung einleitet und Aether hinzuschüttet; dieser färbt sich alsdann orangeroth. Mit aufgelösten Silbersalzen geben die löslichen Brommetalle einen blassgelben, fast weissen Niederschlag von Bromsilber. Vor'm Löthrohr mit Kupferoxyd behandelt, und auf Silber geben diese Salze dieselbe Reaction wie die Chlormetalle.

Jodmetalle (Jodüre). In aufgelöster Form erkennt man sie an ihrer Eigenschaft, mit Salpetersäure oder Chlorwasser Jod abzusetzen, erkennbar an der braunen Farbe, welche die Flüssigkeit annimmt, so wie an dem Geruch. Bei kleinen Quantitäten erkennt man das Jod an der Farbe, welche es der Stärke ertheilt, die nach verschiedenem Jodgehalt, im Verhältniss zur Stärke, roth, braun, schwarz oder blau wird. Wenn Jodmetalle mit Chlormetallen vermischt sind, so ist es schwierig, die Reaction auf Stärke hervorzubringen, besonders bei geringem Jodgehalt, weil bei Zusatz von Salpetersäure

Chlorjodsäure entsteht, welche die Stärke nicht färbt. In diesem Falle löst man die Stärke in einer kleinen Menge verdünnter und zum Kochen erhitzter Schwefelsäure auf, vermischt diese Auflösung mit der zu prüfenden Flüssigkeit, setzt hierauf einen oder einige Tropfen Chlorwasser hinzu und schüttelt das Gemisch um. Wäre hierbei die Flüssigkeit zu verdünnt, so könnte die Reaction auf die Stärke zu schwach werden, als dass sie deutlich zu bemerken wäre. Uebrigens verweise ich auf das, was ich bereits im I. Bd. Pag. 263 über die Entdeckung des Jods durch Stärke angegeben habe.

Vor dem Löthrohr erkennt man Jodmetalle durch eine ähnliche Probe, wie für die Chlormetalle angegeben ist, an der schönen grünen Farbe, welche sie, im Augenblick, wo sie eingeschmolzen werden, der Löthrohrflamme ertheilen. — Schmilzt man ein festes Jodmetall mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammen, so entwickelt sich schweflige Säure und Joddampf, letzterer leicht erkennbar an seiner Farbe.

Fluormetalle (Fluorüre). Sie sind am besten erkennbar durch ihre Eigenschaft, das Glas anzugreifen, wenn sie mit Schwefelsäure vermischt werden. In aufgelöstem Zustande vermischt man sie mit Schwefelsäure und übergiesst mit dieser sauren Flüssigkeit ein mit Wachs überzogenes Glas, auf welches man gezeichnet oder sonst hier und da die Oberfläche des Glases entblöst hat, worauf man die Flüssigkeit auf dem Glase eintrocknen lässt. Hat man äusserst kleine Quantitäten zu prüfen, oder ist der Gehalt an Fluormetall in der Probe sehr gering, oder ist sie kieselhaltig, so dunstet man sie auf einem Uhrglase (von solchem Glase, welches sonst nicht von Säuren angegriffen wird) ab; wird dann das Salz in Wasser aufgelöst, so sieht man auf dem Glase ganz deutliche Zeichen da, wo die Salzmasse beim Eintrocknen lag. Am besten ist es gleichwohl, immer die Probe in trockner Form anzuwenden, und nach der Vorschrift, wie ich sie im II. Th. p. 201 gegeben habe. — Man entdeckt auch die Gegenwart eines Fluormetalls, wenn die Probe in dem Ende einer offenen Glasröhre in der Löthrohrflamme erhitzt wird, welche man in die Röhre treibt. Wasserdämpfe, die Fluorwasserstoffsäure enthalten, condensiren sich dann in der Röhre und hinterlassen sichtbare Flecken, wenn sie verdampft werden. Smithson hält die Probe entweder in einer Platinzange

dicht vor die Oeffnung der Röhre, oder er verlängert die Röhre mit einem halben Cylinder von Platinblech, auf welchen die Probe gelegt wird, und in beiden Fällen wird die Löthrohrflamme in die Röhre geleitet. Auf diese Weise entdeckt man in Mineralien selbst sehr kleine Mengen von Fluor. Die Fluormetalle haben in ungefärbtem Zustande die Eigenschaft, dass, wenn sie in Wassen gelegt werden, sie das Licht fast eben so wie das Wasser brechen, so dass sie darin gleichsam verschwinden. Ihre neutralen Auflösungen, selbst die mit Kalium und Natrium, können in Glasgefässen nicht abgedampft und nicht einmal aufbewahrt werden, ohne das Glas anzugreifen.

Fluormetalle verbinden sich mitunter mit Fluorwasserstoffsäure zu sauren Salzen, und mitunter mit einer Menge Oxyd ihres Metalles, die 1-, 2- und 3mal ihren Metallgehalt enthält, zu basischen Salzen,

Borfluormetalle. (Borfluorüre) geben in trockener Destillation Fluorborgas mit Hinterlassung von Fluormetall. Bei der Destillation mit Schwefelsäure geben sie, ausser dem Gase, eine Portion flüssiger Borfluorwasserstoffsäure. Sie sind so zusammengesetzt, dass das elektropositive Metall darin 4mal so viel Fluor aufnimmt, als in dem Fluormetall, und halb so viel Bor, als in dem neutralen Sauerstoffsalze, was für die Verbindungen, die aus 1 Atom Radikal und 1 Doppelatom Fluor bestehen, 1 Atom Fluormetall und 1 At. Fluorbor ausmacht. So kann z. B. die Zusammensetzung des Kaliumsalzes mit $KF + BoF^3$ ausgedrückt werden.

Kieselfluormetalle. (Kieselfluorüre) geben in trockener Destillation Fluorkieselgas mit Hinterlassung von Fluormetall. Mit Schwefelsäure entwickeln sie Fluorkieselgas in Menge. Alkalien scheiden aus ihrer Auflösung entweder Kieselsäure allein (Salze mit alkalischer Basis), oder Fluormetall in Verbindung mit Kieselsäure (Salze der alkalischen Erden), oder kieselsaures Oxyd allein ab (Salze der eigentlichen Erden und Metalloxyde). Sie sind so zusammengesetzt, dass das elektropositive Metall darin 3mal so viel Fluor aufnimmt, als im Fluormetalle, und so viel Kiesel, als zur Bildung eines Sauerstoffsalzes erforderlich ist, worin die Kieselsäure 2mal den Sauerstoff der Basis enthält. Sie bestehen aus 3 Atomen Fluormetall und 2 At. Fluorkiesel, so dass z. B. die Formel des Kaliumsalzes $3\,KF + 2\,SiF^3$ ist.

Cyanmetalle (Cyanüre) erkennt man an ihrer Eigenschaft, mit Eisensalzen entweder einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau) oder einen weissen zu geben, welcher an der Luft blau wird, selbst wenn die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss an Säure hat.

Schwefelcyanmetalle (Schwefelcyanüre) sind eben so leicht zu erkennen an der rothen Farbe, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben, welche aber durch Ueberschuss an Säure zerstört wird. Diese rothe Farbe wird jedoch auch von einigen Pflanzensäuren hervorgebracht (z. B. der Mekonsäure), so wie von einigen noch wenig untersuchten Verbindungen von Chlor und Jod mit Knallsäure. Wird aber Chlor oder Brom zu der Lösung eines Schwefelcyanmetalls gemischt, so verbindet es sich mit dem Metall, und das Schwefelcyan wird als ein schwefelgelbes Pulver niedergeschlagen.

B. Sauerstoffsalze.

Schwefelsaure Salze. Ihre Charaktere sind zusammengesetzt aus denen, welche dem Radikal, und aus denen, welche der Säure selbst angehören. Die ersteren kommen den Salzen von allen Säuren des Schwefels zu, die letzteren sind charakteristisch für die Schwefelsäure.

Die auf dem Schwefel beruhenden Charaktere sind, dass das Salz, mit Kohlenpulver in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, Schwefelmetall giebt, welches der Fall ist mit den schwefelsauren Salzen der Alkalien, der alkalischen Erden und eines grossen Theiles der Metalloxyde, oder es bildet sich auch schwefligsaures Gas, welches entweicht, während die Basis oxydirt zurückbleibt, und diess findet statt mit den schwefelsauren Salzen von Talkerde, mit denen der eigentlichen Erden und einiger Metalle. Mit schwefelsauren Oxydsalzen, wovon das Radikal ein niedrigeres salzfähiges Oxyd hat, entsteht sowohl schweflige Säure, als Schwefelmetall. Um die Gegenwart des Schwefels auf eine positive Weise zu erkennen, bedient man sich folgender Versuche: Die zu prüfende Substanz wird mit kohlensaurem Natron vermischt und auf der Kohle vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer erhitzt. Dabei bildet sich ein Antheil Schwefelnatrium, worin man

die Gegenwart des Schwefels erkennt, wenn man die Stelle der Kohle, worauf die geschmolzene Masse sitzt, herausbricht, und auf einem blanken Stück Silber mit einigen Tropfen Wasser übergiesst. Das Silber wird dann sogleich vom Schwefel geschwärzt, oder wenn der Schwefelgehalt äusserst gering war, wird es nach einigen Augenblicken braun. Man kann auch auf die Kohle selbst, worauf es sitzt, etwas Säure tropfen, wodurch sogleich der Geruch von Schwefelwasserstoffgas bemerklich wird. Diese einfache und empfindliche Probe ist von Smithson angegeben worden. Eine andere, von Gahn aufgefundene, Methode ist für sehr kleine Mengen Schwefelsäure, besonders in metallfreien Mineralien, passend. Sie besteht darin, dass die Probe im Reductionsfeuer mit kohlensaurem Natron und einem kleinen Stückchen Glas oder etwas Kieselerde zusammengeschmolzen wird, welche letztere am besten zuvor mit dem Natron zusammengeschmolzen worden war; man erhält dann im Reductionsfeuer Schwefelnatrium im Glase aufgelöst, welches farblos ist, so lange es heiss ist, aber beim Erkalten gelb oder roth wird. Bei einem geringen Gehalte bleibt das Glas nach dem Erkalten durchsichtig; bei einem grössern wird es ganz undurchsichtig. Zu diesem Verhalten kann man noch hinzufügen, dass lösliche schwefelsaure Salze, wenn man ihre verdünnte Auflösung, mit einer organischen Substanz gemengt, ohne Zutritt der Luft eine Zeit lang stehen lässt, die Oxydation der Bestandtheile der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs sowohl der Basis als der Säure veranlassen, und dadurch das schwefelsaure Salz zu einem Sulfuret reducirt wird.

Das charakteristische Kennzeichen für die Schwefelsäure ist, dass eine Auflösung des schwefelsauren Salzes, mit einem auflöslichen Bariumsalze vermischt, schwefelsaure Baryterde niederschlägt, welche in Wasser und in Säuren vollkommen unauflöslich ist. Schwefelsaure Salze, welche sich in Wasser nicht auflösen, werden von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann durch eine Auflösung von Chlorbarium gefällt. Man muss dabei beobachten, dass letzteres von allen stark sauren Flüssigkeiten gefällt wird, und dass desshalb die Auflösung in der Säure vor der Vermischung sehr verdünnt worden sein muss. Die Unauflöslichkeit des Niederschlages in Säuren muss besonders geprüft werden, und man kann den-

selben, zu überflüssiger Sicherheit, vor dem Löthrohre auf Schwefelgehalt prüfen.

Die Schwefelsäure giebt mit einigen wenigen Basen saure Salze, wobei die Menge der Säure gegen die der Base verdoppelt ist. Sie bildet mit sehr vielen basische Salze, worin die Base ein Multipel mit 3 und mit 6, und seltener mit 2 von der Menge der Base in dem neutralen Salze ist.

Unterschwefelsaure Salze erkennt man in fester Gestalt an ihrer Eigenschaft, im Glühen schwefligsaures Gas zu geben und ein neutrales schwefelsaures Salz als Rückstand zu lassen; in aufgelöster Form daran, dass sie, im Kochen mit Schwefelsäure vermischt, schweflige Säure geben, ohne Schwefel fallen zu lassen oder ohne sich zu trüben, wenn die Flüssigkeit zuvor klar war. In welchem Verhältniss die Unterschwefelsäure saure oder basische Salze giebt, ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt, scheint aber, nach Heeren, wie bei der Salpetersäure stattzufinden.

Schwefligsaure Salze erkennt man an ihrem eigenen Geschmack, der ganz der schwefligen Säure angehört, welcher aber auch deutlich ist, wenn die Salze mit Basis im Ueberschuss vermischt sind. Zusatz von Schwefelsäure entwickelt den Geruch von schwefliger Säure, ohne Hülfe von Wärme und ohne Trübung der Flüssigkeit. In Wasser aufgelöst, absorbiren sie Sauerstoff und verwandeln sich in schwefelsaure Salze. In fester Form im Destillationsgefässe erhitzt, werden sie auf eine solche Weise zersetzt, dass sich $\frac{3}{4}$ des Salzes in schwefelsaures Salz und $\frac{1}{4}$ in Schwefelmetall verwandeln. Aus diesem Grunde verpuffen sie mit Salpeter. — Die schweflige Säure giebt mit den Alkalien, dem Anscheine nach, neutrale Salze, welche doppelt so viel Säure enthalten, als ihre neutralen Verbindungen mit den alkalischen Erden, worin sie mit noch einigen schwachen Säuren, z. B. der Kohlensäure, Molybdänsäure und Wolframsäure, Aehnlichkeit hat.

Unterschwefligsaure Salze sind in fester Form in ihrem Verhalten den schwefligsauren ähnlich, aber beim Glühen in verschlossenen Gefässen verwandelt sich die Hälfte des Salzes in schwefelsaures Salz, während die andere Hälfte zu Schwefelmetall wird. In aufgelöster Form mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, stossen sie den Geruch nach schwefliger Säure aus,

aus, und lassen entweder sogleich oder erst nach einiger Zeit Schwefel fallen. Der Niederschlag entsteht sehr schnell, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Auch können sie erkannt werden an ihrer Eigenschaft, frisch gefälltes Chlorsilber aufzulösen und dadurch einen süssen Geschmack zu bekommen. Wird eine Flüssigkeit, welche kein schwefelsaures Salz aufgelöst enthält, worin sich aber ein unterschwefligsaures Salz befindet, mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in kurzer Zeit braun und zuletzt schwarz wird. Pfaff hält diess für ein sehr empfindliches Reagens. — Wenn diese Salze mit Schwefelsalzen oder mit einem auflöslichen Schwefelmetall (Hepar) vermischt vorkommen, so ist ihre Gegenwart nicht so leicht zu entdecken. Man muss dann den nicht oxydirten Schwefel durch ein Salz von Blei- oder Kupferoxyd, welche mit der unterschwefligen Säure auflösliche Salze geben, niederschlagen, worauf man auf die angeführte Weise mit Chlorwasserstoffsäure prüfen kann. — In welchen Verhältnissen diese Salze sauer oder basisch erhalten werden, ist nicht bekannt.

Salpetersaure Salze erkennt man an ihrer Eigenschaft, mit Kohlenpulver oder einem anderen sehr brennbaren Körper vermischt, beim Erhitzen zu verpuffen. In aufgelöster Form entdeckt man die Gegenwart eines salpetersauren Salzes, wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und etwas echtem Blattgold vermischt und erwärmt wird, wobei sich das Gold auflöst und die Flüssigkeit gelb wird. Da aber diese Reaction auch bei selensauren, chromsauren, chlorsauren und bromsauren Salzen stattfinden kann, so muss man eine Gegenprobe machen, die darin besteht, dass man etwas schwefelsaures Eisenoxydul in mit Schwefelsäure vermischtem Wasser auflöst und dann die zu prüfende Flüssigkeit damit vermischt, während man etwas Kupfer zusetzt. Enthält sie nun Salpetersäure, so nimmt die Flüssigkeit nach einer Weile eine dunkle, grünliche oder bräunliche Farbe an, welche davon herrührt, dass das Kupfer die Salpetersäure zu Stickoxydgas reducirt, welches sich in dem Eisenoxydulsalze auflöst und dasselbe färbt. Eine andere von Liebig angegebene Probe besteht darin, dass man Indigo in Schwefelsäure auflöst, die Auflösung mit Kreide neutralisirt und von dieser Flüssigkeit eine kleine Menge zu der zu prüfenden Auflösung mischt, nach-

dem man diese zuvor mit Chlorwasserstoffsäure versetzt hat. Eine Menge Salpetersäure, die nicht mehr als $\frac{1}{500}$ vom Gewicht der Flüssigkeit beträgt, reicht hin, die blaue Farbe von einigen Tropfen Indiglösung in eine gelbe umzuändern. Allein diese Probe hat dieselben Unsicherheiten wie die mit dem Blattgold.

Die Salpetersäure bildet keine sauren Salze, dagegen aber basische, welche 2-, 3- und 6mal so viel Basis als das neutrale Salz enthalten können.

Salpetrigsaure Salze geben dieselben Reactionen wie die salpetersauren, aber das Gemisch mit Chlorwasserstoffsäure löst Gold nicht auf. Manche salpetrigsaure Salze sind auch in neutralem Zustand gelb, andere farblos. Diese Salze sind noch zu wenig untersucht, als dass sich mit Gewissheit etwas darüber sagen liesse. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass diese Farbenverschiedenheit in ungleichen isomerischen Verhältnissen begründet sei, da dieselbe Basis, welche ein gelbes Salz giebt, auch ein farbloses geben kann. Mit Schwefelsäure entwickeln die salpetrigsauren Salze selbst in der Kälte rothe Dämpfe; wenn die Luft keinen Zutritt hat, so entwickelt das Gemisch nur Stickoxydgas, weil die salpetrige Säure, in dem Augenblick, wo sie frei wird, in Stickoxyd und Salpetersäure zersetzt wird. Die Auflösungen dieser Salze entwickeln, wenn sie in Destillationsgefässen gekocht werden, sehr langsam Stickoxydgas, während sich das Salz in salpetersaures verwandelt; $\frac{2}{3}$ ihres Stickstoffs entweichen dabei als Stickoxydgas, während $\frac{1}{3}$ in Salpetersäure umgewandelt wird. Bei freiem Luftzutritt oxydiren sie sich leicht beim Kochen zu neutralen salpetersauren Salzen. Da sich die salpetrige Säure nicht direct mit Basen verbinden kann, weil sie von Wasser zersetzt wird, so müssen diese Salze auf Umwegen hervorgebracht werden. Die beste Methode besteht, nach Mitscherlich, darin, dass man salpetrigsaures Silberoxyd, ein mit Leichtigkeit rein zu erhaltendes Salz, mit Wasser und einem berechneten Gewicht des Chlorürs zusammenreibt, dessen Basis mit der salpetrigen Säure verbunden werden soll. In der Flüssigkeit erhält man dann das salpetrigsaure Salz, und Chlorsilber bleibt ungelöst. (Siehe ferner salpetrigsaures Silberoxyd.) — Saure salpetrigsaure Salze sind nicht bekannt. In den basischen vermehrt sich die Basis mit 2 und mit 4.

Phosphorsaure Salze. In fester Form entdeckt man die Gegenwart des Phosphors, wenn ein wenig vom Salze mit Borsäure auf der Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, und, nachdem alles Aufblähen aufgehört hat und das Glas ganz ruhig schmilzt, ein kleines Stück feinen Eisendrathes hineingelegt wird, worauf man die Kugel so stark als möglich erhitzt. Hierbei wird die Phosphorsäure zersetzt und der Phosphor verbindet sich mit dem Eisen zu Phosphoreisen, das zu einer Kugel schmilzt, welche man nach Abkühlung und Zerschlagung des Glases mit der Spitze eines magnetischen Messers auszieht. Enthielt das Salz nicht Phosphor genug, um alles Eisen zu schmelzen, so findet man den Eisendrath an einer Stelle dicker von aufgeschmolzenem Phosphoreisen; es versteht sich, dass diess genau unterschieden werden muss von der Unebenheit auf dem Drathe, welche durch die Oxydation der Enden und durch den unveränderten Zustand des mittleren Theiles entsteht, wenn keine Phosphorsäure vorhanden ist. — In aufgelöster Form entdeckt man die Phosphorsäure durch Zusatz von Kalkwasser, welches phosphorsauren Kalk in Gestalt einer halb gelatinösen flockigen, weissen Materie fällt, worin man dann die Gegenwart des Phosphors durch Behandlung vor dem Löthrohr mit Borsäure und Eisendrath darthut. Solche Metallsalze, welche im Wasser unauflöslich sind, oder solche, bei welchen die Reduction des Metalles das Resultat verwirren würde, werden in etwas Chlorwasserstoffsäure aufgelöst oder damit vermischt, worauf die saure Flüssigkeit kalt mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat gesättigt, filtrirt und gekocht wird. Hierbei wird ein basisches Eisenoxydsalz niedergeschlagen, welches die Phosphorsäure enthält, die man darin durch Behandlung mit Borsäure und Eisen entdecken kann. — Thénard und Vauquelin geben folgende Methode an, den Phosphor in seinen Salzen zu entdecken: Man legt die Probe auf den Boden einer zugeschmolzenen Glasröhre, und setzt, nachdem alles Wasser entfernt worden ist, Kalium zu, womit die Probe erhitzt wird, und wobei sich das freie Kalium sublimirt. Nach der Abkühlung bringt man Quecksilber in die Röhre, welches man gelinde erhitzt, bis dass sich das Kalium damit verbunden hat, worauf man es ausgiesst. Nun bläst man feuchte Luft in die Röhre und nimmt nach einigen Augenblicken die Probe heraus, welche nun, wenn sie Phos-

phor enthielt, deutlich nach Phosphorwasserstoff riecht. — Noch ein anderes Kennzeichen für die phosphorsauren Salze ist, dass ihre neutrale Auflösung, mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt, einen Niederschlag erzeugt, welcher, vor dem Löthrohr geschmolzen, in dem Augenblicke, wo er erstarrt, Krystallfacetten annimmt, eine Eigenschaft, welche dem phosphorsauren Bleioxyd eigenthümlich ist.

Die phosphorsauren Salze bieten eine grössere Anzahl möglicher Verbindungen mit einer und derselben Basis dar, als die Salze irgend einer anderen Säure, die Arseniksäure ausgenommen, welche sich in diesem Falle wie die Phosphorsäure verhält. Sie bildet erstens saure Salze, in welchen sich die Säure um $1\frac{1}{3}$-, $1\frac{1}{2}$- und 2mal um das Verhältniss vermehrt, in welchem sie zur Basis im neutralen Salze ist, und zweitens basische Salze, worin sich die Basis um $1\frac{1}{4}$-, $1\frac{1}{3}$-, $1\frac{1}{2}$-, 2-, $2\frac{1}{2}$- und 3mal des Verhältnisses vermehrt, worin die Basis zur Säure im neutralen Salze steht. Indessen kommen diese Multipeln nicht mit allen Basen vor, sondern nur mit gewissen, und mehrere derselben sind nicht durch Kunst hervorgebracht worden, sondern wir haben sie im Mineralreich aufgefunden. Das gewöhnlichste Verhältniss ist, dass sich die Säure mit 2 und die Basis mit $1\frac{1}{2}$ vom Verhältnisse in dem neutralen Salze oder von demjenigen Verhältnisse zwischen Säure und Basis, in welchem sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 5 : 2 verhält, multiplicirt.

Die Phosphorsäure giebt mit den Basen Salze, deren Charaktere nach den ungleichen isomerischen Modificationen der Säure verschieden sind. Bei Beschreibung der Phosphorsäure haben wir zwei solcher Modificationen kennen gelernt, aber seitdem ist durch Graham noch eine dritte bekannt geworden. Seine interessanten Untersuchungen über diesen Gegenstand haben folgende Resultate gegeben: Die Phosphorsäure hat drei isomerische Modificationen, von gleichem Atomgewicht, aber dessen ungeachtet von ungleicher Sättigungscapacität. Zwei davon sind unter der begriffen, die wir früher [a]Phosphorsäure genannt haben. Die durch Verbrennen von Phosphor gebildete Säure ist nämlich nicht dieselbe Modification, wie die, welche im geglühten phosphorsauren Natron enthalten ist, wodurch wir also zu einer Aenderung des Buchstaben-Zusatzes genöthigt sind. Die [a]*Phosphorsäure* wird

erhalten, wenn freie Phosphorsäure bis zum Glühen erhitzt wird. Man erhält sie in Verbindung mit Natron durch Erhitzen des gewöhnlichen zweifach-phosphorsauren Natrons bis zum Glühen. Ihre sie auszeichnenden Eigenschaften sind: dass sie Salze mit bloss 1 Atom Basis giebt, so dass das zweifach-phosphorsaure Salz im Glühen neutrales [a]phosphorsaures wird; dass sie, selbst bei Ueberschuss an Säure, mit Baryterde ein unlösliches Salz giebt; dass ihre Salze zu gummiähnlichen, durchsichtigen Massen eintrocknen, die oft vor dem völligen Eintrocknen wie Terpenthin klebrig werden; dass sie die Eiweisslösung fällt. Graham nennt diese Säure Metaphosphoric Acid. — Die [b]*Phosphorsäure* bildet sich, wenn ein gewöhnliches neutrales phosphorsaures Salz geglüht wird; sie ist also Clarke's Pyrophosphoric Acid. Ihre sie auszeichnende Eigenschaft ist, Salze mit 2 Atomen Basis zu bilden. Unter diesen ist fast uur das Natronsalz bekannt. Wird sie durch eine stärkere Säure von der Basis geschieden, so fällt sie weder Barytsalze noch Eiweiss, wie es mit der vorhergehenden der Fall ist. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen weissen, erdigen Niederschlag, der in der Wärme nicht wie der von der [a]Phosphorsäure zusammenklebt. — Die [c]*Phosphorsäure* ist in der längst bekannten, in Wasser aufgelösten Phosphorsäure und in den damit gebildeten Salzen enthalten. Ihre sie auszeichnende Eigenschaft ist, Salze mit 3 Atomen Basis zu bilden. Wird sie mit dem Hydrat einer Basis in hinlänglicher Menge versetzt, so nimmt sie 3 Atome davon auf. Wird sie dagegen mit kohlensauren Basen, z. B. kohlensaurem Kali oder Natron, gesättigt, so nimmt sie nur 2 Atome Alkali auf, und behält 1 Atom Wasser als Basis. Desshalb gehen z. B. vom Natronsalz, welches 1 At. Säure, 2 Atome Natron und 25 Atome Wasser enthält, bei + 100° oder 150° 24 Atome Wasser weg, aber das basische Wasseratom bleibt zurück. Wird das Salz aufgelöst, so bildet es sich wieder unverändert. Wird es dagegen zum Glühen erhitzt, so geht auch das basische Wasseratom weg, dasselbe wird nun nicht wieder beim Auflösen aufgenommen, und das Salz enthält die [b]Phosphorsäure. Ist dagegen die Säure mit 3 Atomen einer nicht flüchtigen Basis verbunden, so kann sie nicht durch Glühen in [b]Phosphorsäure verwandelt werden. Ihre Gegenwart in Verbindungen wird durch Silbersalze entdeckt,

welche einen citrongelben Niederschlag, $\dot{A}g^3\ddot{\dot{P}}$, damit geben, wobei das Silberoxyd auch das basische Wasseratom austreibt. Sie schlägt Eiweiss oder Barytsalze nicht nieder. Wiewohl die vorhergehenden Säuren in wasserhaltigem Zustand bestehen können, als $\dot{H}\dot{H}\ddot{\dot{P}}$ und $\dot{H}^2\ddot{\dot{P}}$, so geht doch die wässrige Auflösung bald in $\dot{H}^3\ddot{\dot{P}}$ oder wasserhaltige [c]Phosphorsäure über. Wenn [c]phosphorsaure Salze im Glühen durch Verlust von 1 At. Ammoniak oder 1 At. Wasser in [b]phosphorsaure übergehen, so entsteht nicht selten ein, einer vorübergehenden Verbrennung gleichendes Feuerphänomen.

Phosphorigsaure Salze geben gleiche Reactionen hinsichtlich der Gegenwart des Phosphors, wie die phosphorsauren, aber sie unterscheiden sich von diesen dadurch, dass sie im Glühen Phosphor und Wasserstoffgas oder sich nicht von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas entwickeln, und ein phosphorsaures Salz hinterlassen, welches gewöhnlich eine röthliche Farbe hat, von einer kleinen Menge Phosphor herrührend, der sich in einem eigenthümlichen Zustande befindet, worin er in der Glühhitze nicht verflüchtigbar ist. In aufgelöster Gestalt schmecken sie knoblauchartig nach phosphoriger Säure, reduciren Gold-, Silber- und Quecksilber-Auflösungen, wenn sie damit vermischt und erhitzt werden, und schlagen das Metall regulinisch nieder. Die weniger löslichen, die sich durch doppelte Zersetzung niederschlagen, bleiben gewöhnlich lange in der Flüssigkeit aufgelöst, schlagen sich aber durch Aufkochen derselben vollkommen nieder. Viele geben beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe ein lebhaftes Feuerphänomen und verwandeln sich in phosphorsaure Salze. — Es giebt basische phosphorigsaure Salze, in denen sich die Basis mit 2 und mit 4 multiplicirt.

Unterphosphorigsaure Salze gleichen, hinsichtlich der Reaction des Phosphors, den phosphorigsauren, von welchen sie sich jedoch dadurch unterscheiden, dass die letzteren von Kalk- oder Barytwasser gefällt werden, was mit den unterphosphorigsauren nicht der Fall ist. Die meisten unterphosphorigsauren Salze entwickeln in der Hitze selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Sie sind alle in Wasser löslich und verwandeln sich durch Glühen in phosphorsaure Salze. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Ueberchlorsaure Salze. Sie haben die Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu detoniren, und ein mit ihrer Auflösung getränktes und wieder getrocknetes Papier verbrennt mit Explosion. Besonders heftig ist diess mit dem Silbersalz der Fall, welches dazu nur einer Temperatur von ungefähr 200° bedarf. Die meisten sind zerfliesslich und diese sind in Alkohol löslich. Von den chlorsauren Salzen unterscheiden sie sich leicht dadurch, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nicht gelb werden, wie es mit ersteren der Fall ist. Im Glühen geben sie Sauerstoffgas und verwandeln sich in Chlormetalle.

Chlorsaure Salze. Sie detoniren sehr heftig, wenn sie mit Kohle oder anderen brennbaren Körpern erhitzt werden. Mit Schwefel gemengt, detoniren manche mit Heftigkeit durch blossen Schlag oder Reiben. Mit Chlorwasserstoffsäure geben sie Chlor oder Chloroxyd. Im Glühen für sich geben sie Sauerstoffgas und hinterlassen Chlormetalle. Verschiedene Sättigungsgrade sind unbekannt.

Chlorigsaure Salze schmecken und riechen nach chloriger Säure, und bleichen und zerstören Pflanzenfarben. Sie entwickeln mit Chlorwasserstoffsäure Chlor oder Chloroxyd. Lässt man Kohlensäuregas durch eine Auflösung streichen, die ein chlorigsaures Salz und ein Chlormetall enthält, so entwickelt sich Chlor. Diess hat darin seinen Grund, dass die chlorige Säure, in dem Grade, als sie frei wird, einen Theil des Chlorürs oxydirt, so dass dessen Chlor frei wird und mit dem Kohlensäuregas entweicht. — Es giebt basische chlorigsaure Salze, worin die Basis verdoppelt ist.

Bromsaure Salze. Sie detoniren mit brennbaren Körpern. Für sich geben sie im Schmelzen Sauerstoffgas und verwandeln sich in Brommetalle, die auf die oben angeführte Art leicht zu erkennen sind. Die bromsauren Salze sind noch wenig untersucht.

Ob es *bromigsaure Salze* gebe, weiss man nicht. Zwar erhält man, wenn man verdünntes Alkali mit Brom übersättigt, eine gelbe, bleichende Flüssigkeit, aber diess rührt offenbar von dem mit dem bromsauren Alkali gebildeten Bibromür her.

Ueberjodsaure Salze. Sie geben in der Glühhitze Sauerstoffgas und hinterlassen ein Jodmetall. Es giebt basische

überjodsaure Salze, welche noch einmal so viel Basis als die neutralen enthalten.

Jodsaure Salze detoniren schwach mit brennbaren Körpern, geben Sauerstoffgas im Glühen und hinterlassen Jodmetalle. Verschiedene Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Kohlensaure Salze werden von Säuren mit Aufbrausen und Entwickelung von Kohlensäuregas aufgelöst. Die meisten derselben verlieren die Kohlensäure im Glühen, die anderen verlieren sie, wenn sie mit Kohlenpulver vermischt und stark geglüht werden, wobei Kohlenoxydgas entweicht. Sie bilden Salze mit Ueberschuss an Säure, worin die Säure multiplicirt ist mit $1\frac{1}{2}$ und mit 2, so wie basische Salze, worin sich die Basis um 2- und 4mal um das Verhältniss in demjenigen Salze vermehrt, worin der Sauerstoff der Säure 2mal so gross ist als der der Base, welche Salze man gewöhnlich als die neutralen Salze der Kohlensäure betrachtet.

Oxalsaure Salze erkennt man in aufgelöster Form an dem Niederschlag, welchen sie mit Kalksalzen geben, selbst wenn die Flüssigkeit gelinde sauer ist; ferner an ihrer Eigenschaft, im Kochen das Gold aus seiner Auflösung metallisch zu fällen. In fester Form werden sie in der Destillation, ohne zu verkohlen, zersetzt. Diejenigen Basen, welche im Glühen ihre Kohlensäure nicht entweichen lassen, (die feuerfesten Alkalien, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde) bleiben kohlensauer zurück, während sich Kohlenoxydgas entwickelt; diejenigen Basen, welche wohl die Kohlensäure verlieren können, aber nicht reducirt werden, (die Talkerde, die eigentlichen Erden, die Oxydule von Mangan, Cerium und Chrom) bleiben kohlensäurefrei zurück, während sich ein Gemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure- und Kohlenoxydgas entwickelt; und endlich diejenigen Basen, welche leicht reducirbar sind, werden in metallischer Form wieder hergestellt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, und hierzu gehört der grösste Theil der Metalle (Blei und Zink werden nur zur Hälfte reducirt und hinterlassen Suboxyde).

Die oxalsauren Salze, mit Ueberschuss an Säure, enthalten 2- und 4mal so viel Säure als die neutralen. Auch giebt es basische Salze, die aber noch nicht untersucht worden sind.

Borsaure Salze sind daran zu erkennen, dass sie, mit

verdünnter kochender Schwefelsäure zersetzt, beim Erkalten Borsäure in Krystallschuppen absetzen, und dass, wenn die saure Flüssigkeit eingetrocknet und die Masse mit Spiritus digerirt wird, dieser die Eigenschaft erhält, auf etwas Baumwolle mit grüner Flamme zu verbrennen, welche wenigstens zuletzt deutlich grün ist, selbst wenn die Menge der Borsäure so gering ist, dass sie nicht krystallisirt erhalten werden kann. Turner giebt folgende Methode an, vor dem Löthrohr kleine Mengen von Borsäure in ihren Verbindungen mit anderen Körpern zu entdecken. Man vermischt innig 1 Th. geschlämmten Flussspath mit $4\frac{1}{2}$ Th. trocknem zweifach-schwefelsauren Kali, welcher Fluss zu gleichen Theilen der Probe in Pulverform zugemischt, die Masse dann gelinde befeuchtet und auf dem Oehre eines umgebogenen feinen Platindrathes befestigt wird, auf welchem man sie vor dem Löthrohr so erhitzt, dass man sie etwas in die Spitze der blauen Flamme (d. h. dem Dochte etwas näher als die Spitze der blauen Flamme) hält. In dem Augenblicke, wo die Masse schmilzt, umgiebt sie sich mit einem schönen grünen Feuer, wenn die Probe Borsäure enthält. Dieses verschwindet sogleich und muss desshalb in diesem Augenblicke wahrgenommen werden, weil es mit derselben Probe nicht wieder erscheint. Auf diese Arten erkennt man die Gegenwart der Borsäure ziemlich sicher; aber es fehlen uns übrigens solche Reagentien, durch welche sie abgeschieden werden kann, wenn ihre Menge sehr gering ist.

Wasserhaltige borsaure Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich beim Entweichen des Wassers durch Erhitzen gerade so wie Alaun, wenn er gebrannt wird, aufblähen. Die zweifach-borsauren Salze gehen wieder zusammen und schmelzen zu Glas, die neutralen aber bleiben in diesem porösen Zustand, weil sie äusserst strengflüssig sind. — In den neutralen borsauren Salzen enthält die Säure 3mal den Sauerstoff der Basis *). Diese Salze sind bis jetzt fast unbekannt gewesen, da sie nicht ohne besondere Vorsicht hervorzubringen sind und sich ausserdem durch die Kohlensäure der Luft

*) Die Verschiedenheit zwischen diesen Angaben und den im II. Bd. p. 119 angeführten gründet sich auf spätere, von mir über die Sättigungscapacität der Borsäure angestellte Versuche.

sehr rasch in zweifach-borsaure verwandeln. Ausser neutralen und zweifach-borsauren Salzen giebt es auch vierfach-borsaure. Dabei kommt im Mineralreich ein ganz normaler Verbindungsgrad vor, in welchem die Borsäure 4mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält. Es giebt auch basische borsaure Salze, die aber nicht analysirt sind.

Kieselsaure Salze werden daran erkannt, dass Säuren daraus die Kieselsäure in Form einer gelatinösen, halb durchscheinenden Masse abscheiden. Kieselsaure Alkalien werden ganz und gar in der Säure aufgelöst und setzen dann beim Abdampfen die Kieselsäure in Gestalt einer Gallerte ab. Die beste Art, die Gegenwart der Kieselsäure in unauflöslichen kieselsauren Salzen zu entdecken, ist, dass man sie mit dem 3- bis 4fachen Gewichte kohlensauren Kalis schmilzt und die geschmolzene Masse dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Bei der Destillation mit Schwefelsäure und Flussspath geben sie Fluorkieselgas; der Versuch muss aber in Metallgefässen angestellt werden. Vor dem Löthrohr entdeckt man die Kieselsäure durch Zusammenschmelzung mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron, worin sich die Kieselsäure nur in geringer Menge auflöst, während der grösste Theil davon als aufgeschwollene Masse im Glase schwimmt, das beim Erkalten opalisirt.

Wenn man als neutrale diejenigen Salze annimmt, worin die Kieselsäure 3mal den Sauerstoff der Basis enthält, so bildet sie saure Salze, worin die Säure ein Multipel mit $1\frac{1}{3}$ und 2 ist, so wie basische, worin die Basis ein Multipel mit $1\frac{1}{2}$, 3 und 6 ist.

Essigsaure Salze werden am besten entdeckt, wenn sie in trockner Form oder in sehr concentrirter Auflösung mit Schwefelsäure übergossen werden, wobei der eigenthümliche Geruch der Essigsäure sogleich erkennbar wird. Auch erkennt man sie an den schwerlöslichen krystallinischen Niederschlägen, die sie beim Eintropfen von salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul bilden. Ist die Auflösung warm, so scheidet sich der Niederschlag erst beim Erkalten ab und zwar krystallisirt. In Betreff der charakteristischen Kennzeichen dieser essigsauren Metallsalze verweise ich auf ihre Beschreibung weiter unten. Beim Erhitzen werden die essigsauren Salze verkohlt und geben brennbare Gase und brenz-

liches Oel. — Saure essigsaure Salze sind nicht bekannt; in den basischen multiplicirt sich die Basis mit 2, 3 und 6.

Weinsaure Salze setzen, nachdem sie einige Zeit zuvor mit zweifach-schwefelsaurem Kali vermischt worden sind, zweifach-weinsaures Kali krystallinisch ab. Wird ihre Auflösung mit einer geringen Menge aufgelösten Alauns oder mit einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes vermischt, so entsteht dann kein Niederschlag, wenn ein Alkali zugesetzt wird. Man muss dabei beobachten, weniger Thonerde- oder Eisenoxydsalz zuzusetzen, als die vermuthete Quantität Weinsäure in der Auflösung zurückhalten kann, denn der Ueberschuss wird vom Alkali ausgefällt. Indessen ist zu bemerken, dass nach H. Rose die meisten nicht flüchtigen organischen Materien die Eigenschaft haben, eine gewisse Menge Eisenoxyd in der Auflösung zurückzuhalten. Auf trocknem Wege erkennt man diese Salze an dem charakteristischen Geruch, welchen die Weinsäure bei der Zerstörung in höherer Temperatur ausstösst. — In sauren Salzen verdoppelt sich die Menge der Weinsäure. Von basischen Salzen kennt man bloss ein einziges (weinsaures Kali-Antimonoxyd), welches vermuthen lässt, dass die Weinsäure für ihre basischen Salze dieselben Multipeln wie die Phosphorsäure hat.

Brenzweinsaure Salze haben wenig charakteristische Eigenschaften. Ihre Auflösungen geben mit neutralen Kupferoxydsalzen einen schön blaugrünen Niederschlag. Bis zum Kochen erhitzt, werden sie wie die Säure selbst zersetzt, färben sich braun, und enthalten dann die Basis mit Kohlensäure, Essigsäure und einer braunen Substanz verbunden. Sie existiren in mehreren Sättigungsgraden. In den sauren Salzen ist die Säure verdoppelt, in den bekannten basischen ist die Basis verdoppelt.

Citronensaure Salze sind weniger leicht an einem der Säure angehörigen Charakter zu erkennen. Sie fällen neutrale Bleisalze, gleich den meisten pflanzensauren Salzen; wird aber der Niederschlag abgeschieden und mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst er sich darin auf, was für das citronensaure Bleioxyd auszeichnend ist.

Die Citronensäure bildet eine grössere Anzahl von sauren und basischen Salzen als die meisten anderen Säuren. Ein

Atomgewicht Basis kann mit 1, $1\frac{1}{4}$, $1\frac{1}{2}$ und 2 Atomgewichten Säure verbunden sein, und 1 Atomgewicht Säure in den basischen Salzen mit $1\frac{1}{3}$ und 2 Atomgewichten Basis.

Aepfelsaure Salze erkennt man auch am besten an dem Bleisalz, welches von denselben durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Bleioxyd hervorgebracht wird. Ich verweise auf die Beschreibung dieses Salzes bei den Bleisalzen. Die Aepfelsäure bildet Salze von verschiedenen Sättigungsstufen, die mit denen der Citronensäure übereinzustimmen scheinen.

Ameisensaure Salze riechen nach Ameisen, wenn sie mit Schwefelsäure übergossen werden. Mit salpetersaurem Silber- oder Quecksilberoxyd vermischt und gelinde erhitzt, reduciren sie das Metall. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade verhalten sich wie die der Essigsäure.

Bernsteinsaure Salze schmecken nach der Säure. Sie fällen neutrale Eisenoxydsalze mit einer eigenen blassrothen Farbe. Die verschiedenen Sättigungsgrade wie bei der Essigsäure.

Cyansaure Salze werden von Wasser, und die unauflöslichen von Säuren auf eine solche Weise zersetzt, dass sich aus den Bestandtheilen der Säure Kohlensäure und Ammoniak bilden, ohne Spur von Cyanwasserstoffsäure.

Knallsaure Salze. Sie zersetzen sich mit sehr heftiger und gefährlicher Explosion, wenn man sie erhitzt, und zwar schon zwischen + 175° und 230°; manche explodiren schon durch gelindes Reiben, durch einen Schlag oder in Berührung mit Chlorgas. Sie werden von Sauerstoffsäuren mit bemerklicher Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Sie haben einen süssen oder süsslichen, zusammenziehenden Geschmack. Die meisten sind mehr oder weniger in Wasser löslich, wiewohl manche, wenn sie einmal krystallisirt sind, vom Wasser so langsam aufgenommen werden, dass sie unlöslich zu sein scheinen. Ihre Auflösung wird von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Auflösung mancher wird beim Abdampfen gelb und setzt dann ein gelbes Salz ab, welches aber seine explodirende Eigenschaft nicht verloren hat. Sie haben grosse Neigung, mit knallsaurem Silberoxyd Doppelsalze zu bilden. Die allgemeine Bereitungsart der knallsauren Salze besteht darin, dass man knallsaures Quecksilberoxyd mit Zink

zersetzt, das Zinksalz mit Barythydrat niederschlägt, und alsdann durch doppelte Zersetzung mit einem schwefelsauren Salz die Knallsäure von der Baryterde auf eine andere Basis überträgt.

Cyanursaure Salze. Sie sind erst seit so kurzer Zeit bekannt, dass sich über ihre allgemeinen Eigenschaften nichts sagen lässt.

Selensaure Salze. Sie sind in ihren äusseren Eigenschaften in dem Grade den schwefelsauren Salzen ähnlich, dass sie sich ohne chemische Reactionen nicht von einander unterscheiden lassen; zudem sind beide Arten von Salzen mit einander isomorph. Die Gegenwart der Selensäure lässt sich aber leicht vor dem Löthrohr entdecken, wo sogleich der Geruch nach Selenoxyd bemerklich wird. Mit Salmiak vermischt und erhitzt, geben die selensauren Salze reducirtes Selen; auf glühenden Kohlen detoniren sie wie Salpeter, unter Verbreitung von Selengeruch und Zurücklassung eines Selenmetalls. Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, entwickeln sie Chlor, lösen Gold auf und entfärben die Indiglösung. Sie werden dabei in selenigsaure Salze verwandelt. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade sind dieselben wie die der schwefelsauren Salze.

Selenigsaure Salze. Sie sind ebenfalls leicht an dem Selengeruch zu erkennen, den sie in der Löthrohrflamme geben. Mit schwefliger Säure übergossen oder vermischt, wird daraus Selen, in der Kälte mit ziegelrother, und im Kochen mit schwarzgrauer Farbe, reducirt. In trockner Form mit Salmiak vermischt und in einem Destillationsgefässe erhitzt, geht, durch Ammoniak reducirtes Selen über. Mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, geben sie mit Schwefelwasserstoffgas einen gelben Niederschlag, der bei gelinder Wärme zusammenbäckt und im Trocknen feuerroth wird. In den sauren Salzen vermehrt sich die Säure um das 2- und 4fache, in den basischen sind die Multipeln der Basen noch unbekannt.

Die neutralen selenigsauren Salze mit alkalischer Basis haben, wie die phosphorsauren, arseniksauren und borsauren, die Eigenschaft, einen alkalischen Geschmack zu haben und alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich. In diesen Salzen enthält die selenige Säure zweimal so viel Sauer-

stoff als die Base, und ihre Sättigungscapacität ist = 14,37 Sie giebt saure Salze von zwei Sättigungsstufen; in der ersten nimmt die Base doppelt so viel Säure als im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle in Wasser auflöslich. Einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten Sättigungsstufe, nämlich in den zweifach-selenigsauren Salzen, enthält die Säure viermal so viel Sauerstoff als die Base. Diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, reagiren deutlich sauer, und man kann keine völlig neutrale Verbindung der selenigen Säure mit einem Alkali auf eine andere Weise erhalten, als wenn man Auflösungen des neutralen mit dem sauren Salze mischt, bis dass die Flüssigkeit nicht mehr reagirt; aber im Abdampfen scheidet sich das saure Salz in Krystallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auflösung zurück und reagirt alkalisch. In der höchsten Sättigungsstufe, d. h. in den vierfach-selenigsauren Salzen, ist die Base mit 4mal so viel seleniger Säure, als im neutralen, verbunden. Ich weiss wenig mehr von dieser Klasse von selenigsauren Salzen, als dass sie mit einigen Basen, besonders mit den Alkalien, wirklich existiren.

Die selenige Säure ist im Gegentheil sehr wenig geneigt, basische Salze zu bilden; selbst mit solchen Basen, die mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. mit Bleioxyd, kann man durch Digestion mit kaustischem Ammoniak kein basisches selenigsaures Salz erhalten, obgleich neutrales selenigsaures Bleioxyd sonst in der Destillation einen Theil seiner Säure verliert und ein basisches Salz zurücklässt. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe aber nicht Gelegenheit gehabt, das relative Verhältniss der Säure und der Basis in den basischen Salzen zu untersuchen.

Selenigsaure Salze sind öfters, wenn sie auch nur äusserst gelinde gebrannt werden, einer theilweisen Zersetzung unterworfen, und diese rührt von fremden, brennbaren Stoffen her, wovon sich gewöhnlich bei jeder Behandlung eine kleine Quantität, besonders vom Filtrirpapier, einmengen kann. Es wird ein kleiner Theil der selenigen Säure zersetzt, und Selen bleibt in Verbindung mit dem Radikal der Basis zurück. Alkalische Salze werden dann mit einer röthlichen Farbe aufgelöst, und

Säuren schlagen daraus Selen nieder; und wenn die alkalischen Erdsalze in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, bleibt Selen, mit einem Antheil des Radikals der alkalischen Erde verbunden, in rothen Flocken unaufgelöst zurück. Dieser Umstand trifft nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter mischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Werden selenigsaure Salze, die entweder ein Alkali oder eine Erde zur Base haben, mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt, so wird Selen reducirt, aber es erhält sich in Verbindung mit dem Radikal der Base. Aus der Verbindung mit den eigentlichen Erden wird es im Glühen verjagt. Es entsteht bei diesen Zersetzungen keine Verpuffung.

Die selenige Säure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenthümlichen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen, aber rein salzigen Geschmack, welcher dem der phosphorsauren Salze gleich kommt. Die Erd- und Metallsalze schmecken nach der Base, eben so wie es mit den Salzen anderer Säuren der Fall ist.

Tellursaure Salze. Sie werden auf Kohle mit schwacher Detonation zu Tellureten reducirt. Für sich erhitzt, schmelzen sie, werden dabei gelb oder braun, gerathen in's Kochen unter Entwickelung von Sauerstoffgas und hinterlassen tellurigsaure Salze. Mit Kohle und einem feuerbeständigen Alkali geglüht, geben viele eine Masse, die das Wasser schön weinroth färbt. Auf nassem Wege erkennt man die Gegenwart des Tellurs darin, dass ihre Auflösung in starker Chlorwasserstoffsäure, mit einem schwefligsauren Salz vermischt und erwärmt, metallisches Tellur fallen lässt und sich dadurch schwärzt. Ihre Auflösung in Wasser wird nicht durch Säuren gefällt. Mit Chlorbarium geben sie einen Niederschlag, der nach einiger Zeit körnig wird und schwer niederfällt, und sowohl von Salpetersäure als Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, wodurch sich diese Salze von den selensauren unterscheiden. Von den tellurigsauren Salzen unterscheiden sich die tellursauren dadurch, dass sie von Chlorwasserstoffsäure, ohne dieselbe gelb zu färben, aufgelöst werden, dass sich diese Lösung ohne Fällung verdünnen lässt, und dass sie in der Wärme gelb wird und Chlor entwickelt, worauf Wasser einen weissen

Niederschlag darin verursacht, wenn nicht zu viel überflüssige Salzsäure vorhanden war.

Die tellursauren Salze schmecken metallisch, die mit alkalischer Basis sind im Wasser löslich, die mit alkalischen Erden sind so schwer löslich, dass sie niedergeschlagen werden können, und die mit den Erden und eigentlichen Metalloxyden sind im Allgemeinen unlöslich. Die tellursauren Salze haben übrigens noch eine zweite isomerische Modification, die meist gelb ist und sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Säuren auszeichnet.

Die Tellursäure giebt Verbindungen in vielen Sättigungsstufen, basische, neutrale und saure von zwei Graden. In den basischen vermehrt sich die Basis, wie bei den schwefelsauren, um das $1\frac{1}{2}$- und 3fache, und in den sauren die Säure um das 2- und 4fache der Menge in der neutralen Verbindung. Die neutralen tellursauren Salze mit alkalischer Basis schmecken kaustisch alkalisch, so wie auch die zweifach-tellursauren noch alkalisch schmecken und reagiren. In dieser Hinsicht, so wie auch in der Zahl und Art der Verbindungsgrade, gleicht die Tellursäure der Borsäure.

Tellurigsaure Salze. Ihre Erkennungszeichen, welche auf der Gegenwart des Tellurs beruhen, sind dieselben, wie bei den tellursauren Salzen. Bei ihrer Reduction zu Tellureten umgeben sie sich mit einer schön grün gefärbten Flamme. Von den tellursauren Salzen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie von concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit gelber Farbe aufgelöst werden, dass diese Lösung beim Erhitzen nicht nach Chlor riecht und dass sie von zugemischtem Wasser gefällt wird, wobei jedoch nur so viel Chlorwasserstoffsäure vorhanden sein darf, als eben zur Lösung des Salzes erforderlich war. Die tellurigsauren Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich. Die übrigen sind entweder unlöslich oder höchst schwerlöslich. Sie haben einen schwach metallischen Geschmack. Sie scheinen nicht in mehreren isomerischen Modificationen zu bestehen. — Die tellurige Säure verbindet sich mit Basen in denselben Verhältnissen wie die Tellursäure, d. h. es kann sich ein Atom Basis mit 1, 2 und 4 Atomen Säure verbinden. Das letztere Verhältniss bildet sich vorzugsweise. Sie haben eine grosse Neigung, auf nassem Wege zu krystallisiren, vertragen aber keine Siedhitze, indem dabei

ein

ein Theil der überschüssigen Säure in einer veränderten isomerischen Modification niedergeschlagen wird. Beim Schmelzen bilden sie ein klares, farbloses Glas. Die neutralen Salze dagegen sind auf nassem Wege nur schwer krystallisirt zu erhalten, aber nach dem Schmelzen krystallisiren sie beim Erkalten ausgezeichnet.

Arseniksaure Salze. Man erkennt sie an dem Geruch, den sie vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer verbreiten. Sie geben, mit Borsäure und Kohlenpulver in dem Ende einer zugeschmolzenen Glasröhre zusammengeschmolzen, sublimirtes metallisches Arsenik. Das Kennzeichen, wodurch man, wenn die Gegenwart des Arseniks gegeben ist, die Arseniksäure von der arsenigen unterscheidet, ist der braune Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in arseniksauren Salzen erzeugt. Uebrigens werden sie, wie die phosphorsauren, von Kalkwasser gefällt, und im Niederschlage entdeckt man vor dem Löthrohr die Gegenwart des Arseniks durch den Geruch. Aus den unauflöslichen arseniksauren Salzen, welche man in Salpetersäure aufgelöst hat, fällt essigsaures Bleioxyd basisches arseniksaures Bleioxyd, welches vor dem Löthrohr schmilzt und mit einer heftigen Entwickelung von Arsenik reducirt wird. Arseniksaure Salze, mit einer Säure übersättigt und sehr verdünnt, werden sehr schwierig, und erst nach einer langen Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas gefällt, viel leichter aber in einer concentrirten Auflösung. Der Niederschlag ist hellgelb. — Die Arseniksäure giebt saure und basische Salze in denselben Verhältnissen wie die Phosphorsäure, und die arseniksauren Salze sind den phosphorsauren in demselben Grade und in derselben Hinsicht ähnlich, wie die selensauren Salze den schwefelsauren.

Arsenigsaure Salze verhalten sich, hinsichtlich der Gegenwart des Arseniks, wie die arseniksauren; aber sie unterscheiden sich charakteristisch davon dadurch, dass sie salpetersaures Silberoxyd mit blassgelber Farbe fällen, zumal wenn sie wohl gesättigt sind und die Flüssigkeit keine freie Säure enthält. Werden arsenigsaure Salze mit freier Säure versetzt, so werden sie von Schwefelwasserstoffgas sogleich und mit schön gelber Farbe gefällt. Mit Kupfersalzen erzeugen sie eine eigene grüne Farbe, bekannt unter dem Namen von Scheele's Grün, aber diese Reaction ist unzuverlässig. In

fester Form in Destillationsgefässen erhitzt, geben sie häufig arsenige Säure oder metallisches Arsenik, und in letzterem Falle bleibt ein arseniksaures Salz zurück. Ihre verschiedenen Sättigungsgrade sind nicht hinreichend untersucht, scheinen sich aber wie die der phosphorigen Säure zu verhalten.

Chromsaure Salze sind ausgezeichnet durch ihre citronengelbe, pomeranzengelbe oder rothe Farbe. Vor dem Löthrohr färben sie die Flüsse grün, und zwar sowohl in Oxydations- als im Reductionsfeuer. Mit Chlor- oder Fluormetallen und concentrirter, am besten wasserfreier, Schwefelsäure vermischt, geben sie beim Erwärmen in Metallgefässen ein rothes, an der Luft rauchendes Gas, welches sich durch Abkühlung zu einem rothen Liquidum condensiren lässt, und sich in Wasser mit rother oder gelber Farbe auflöst. Mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie Aether, und verwandeln sich in Chromchlorür, welches die Auflösung grün färbt. Sie geben saure Salze, worin die Säure verdoppelt ist, und basische, worin die Base ein Multipel mit $1\frac{1}{2}$ und 2 ist.

Vanadinsaure Salze. Sie vertragen Glühhitze, ohne Sauerstoff zu verlieren. Sie haben keinen durch die Säure bedingten Geschmack. In Alkohol sind sie alle unlöslich. Mit einer Säure vermischt, werden ihre Auflösungen in Wasser gelb oder roth. Ist die zugesetzte Säure eine der stärkeren und im Ueberschuss zugesetzt, so verschwindet gewöhnlich die Farbe nach einer Weile. Mit Galläpfelinfusion entsteht eine so tief dunkelblaue Farbe, dass die Flüssigkeit wie Dinte aussieht. Neutrale vanadinsaure Salze können in zwei isomerischen Modificationen bestehen, von denen die eine farblos, die andere gelb ist. Mit den feuerbeständigen Alkalien existirt nur die weisse, wenigstens in fester Gestalt; bei den Salzen der schwächeren Basen dagegen existirt nur die gelbe. Wird eine farblose Auflösung von vanadinsaurem Kali zu einer Lösung, z. B. von Chlorbarium, gemischt, so entsteht ein Niederschlag von vanadinsaurer Baryterde in ihrer gelben Modification, und eine kleine Menge davon, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, färbt auch diese gelb; die Farbe sowohl der Flüssigkeit als des Niederschlages verschwindet aber allmälig und nach 24 Stunden ist sie ganz weg. Durch Erhitzen bis fast zum Kochen verschwindet sie auf einmal. Die Vanadinsäure giebt saure Salze, die alle rothgelb sind, wenn sie

die Basis mit 2 Atomen Säure verbunden enthalten, und rothbraun und schwer löslich, wenn die Anzahl der Säure-Atome darüber geht. In ihren Verbindungen mit überschüssiger Basis scheint sie denselben Regeln wie die Schwefelsäure zu folgen.

Vanadinigsaure Salze sind braun. Nur die mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich. In feuchtem Zustande oxydiren sie sich sehr rasch zu vanadinsauren. Von Schwefelwasserstoff nehmen die mit alkalischer Basis eine schöne purpurrothe Farbe an, ähnlich der der übermangansauren Salze, welche Farbe von der Bildung eines Sulfovanadits herrührt. Von zugesetzter freier Säure werden sie schön blau und verwandeln sich in Doppelsalze; von Galläpfelinfusion werden sie, wie die vanadinsauren Salze, schwarzblau. — Die vanadinigsauren Salze der Erden und Metalloxyde sind unlöslich und werden als braune Pulver gefällt. Beim Auswaschen auf dem Filtrum werden sie leicht grün. Da es sehr schwer ist, das Vanadin aus seinen Auflösungen so niederzuschlagen, dass sein Gewicht bestimmt werden kann, so benutzt man bei der Abscheidung desselben die Unlöslichkeit der vanadinigsauren Salze, indem man das Vanadinoxyd in Verbindung mit anderen Oxyden, namentlich mit Quecksilberoxyd, niederschlägt. In dieser Absicht vermischt man die Auflösung eines Vanadinoxydsalzes mit in Wasser gelöstem Quecksilberchlorid und schlägt alsdann durch Ammoniak nieder. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von vanadinsaurem Quecksilberoxyd und basischem Ammoniak-Quecksilberchlorid; beim Erhitzen in einem Platintiegel bleibt Vanadinsäure, etwas Quecksilberoxyd enthaltend, zurück. Man trennt beide, indem man die Säure in kohlensaurem Ammoniak auflöst.

Molybdänsaure Salze schmecken schwach metallisch. Sie werden von Säuren gefällt und der Niederschlag löst sich in mehr zugesetzter Säure auf, wovon die Salpetersäure ausgenommen ist. Wird dann Zink in die verdünnte saure Flüssigkeit gestellt, so wird sie erst blau, dann grün und durch fortgesetzte Einwirkung des Zinks wird sie schwarz undurchsichtig, und es wird endlich Molybdänoxydul ausgefällt. Digerirt man die saure Flüssigkeit, statt mit Zink, mit Kupfer, so wird sie dunkelroth, durchsichtig. In trockner Form mit Salmiak vermischt und erhitzt, geben sie eine schwarze Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Molybdänoxyd hinterlässt,

entweder allein oder mit der Basis als Chlormetall vermischt, wenn diese sich nicht in Wasser auflöst. Vor dem Löthrohr geben sie mit den Flüssen eine braune Masse im Reductionsfeuer, und mit kohlensaurem Natron entweder Molybdän oder eine Legirung desselben mit dem Radikal der Basis, wenn diese reducirbar ist. Sie geben saure Salze, worin die Säure verdoppelt ist. Basische Salze sind nicht untersucht.

Wolframsaure Salze haben einen bittern und metallischen Geschmack. Sie werden von Säuren zersetzt, welche Wolframsäure ausfällen, die sich nicht wieder in einem grösseren Zusatz von Säure auflöst. Wird das saure Gemenge mit Zink digerirt, so wird sie erst blau und dann kupferroth, wobei sich aber der färbende Stoff, welcher Wolframoxyd ist, nicht in Auflösung befindet. Es oxydirt sich, wenn das Zink weggenommen wird, wieder in Kurzem zu Wolframsäure. Mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen, färben diese Salze den Fluss im Reductionsfeuer schön blau, wenn anders nicht die mit der Säure verbundene Base ebenfalls gefärbt ist und dadurch das Verhalten ändert, in welchem Falle die Base erst mit einer Säure ausgezogen werden muss. Die blaue Farbe geht im Oxydationsfeuer in die gelbe über, wodurch sie sich vom Kobaltblau unterscheidet, welches in beiden Flammen gleich bleibt. Etwas metallisches Zinn ruft die blaue Farbe leichter als die Reductionsflamme für sich hervor. Enthielt das wolframsaure Salz Eisen, so wird das Glas davon im Reductionsfeuer roth und mit Zinn grün. Mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer erhitzt, geben diese Salze Wolfram oder Legirungen davon. — Wolframsaure Salze verhalten sich hinsichtlich ihrer ungleichen Sättigungsgrade wie die molybdänsauren.

Antimonsaure und antimonigsaure Salze werden von Säuren gefällt, ohne dass ein Ueberschuss von Säure den Niederschlag auflöst, welcher, wenn durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, eine feuerrothe Farbe annimmt. Werden sie mit Chlorwasserstoffsäure oder zuerst mit saurem weinsauren Kali, und dann mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, während man ein blankes Eisen hineinbringt, so wird Antimon reducirt und schlägt sich in Gestalt eines dunklen metallischen Pulvers nieder, welches wegen seiner

leichten Schmelzbarkeit und Brennbarkeit leicht als Antimon erkannt wird. Von Weinsäure wird die Auflösung der antimonsauren Salze getrübt, aber der Niederschlag löst sich wieder in hinreichender Weinsäure, mit Hülfe der Wärme, auf. Um antimonsaure und antimonigsaure Salze unterscheiden zu können, hat man keinen anderen Ausweg, als die Säure abzuscheiden und durch Erhitzung zu prüfen, ob sie Sauerstoffgas giebt oder nicht. Antimonsaure Metallsalze sind schwer zu erkennen. Man muss mittelst eines Sulfhydrats aus denselben die Antimonsäure ausziehen, und dann Schwefelantimon durch Chlorwasserstoffsäure niederschlagen. — Ungleiche Sättigungsgrade sind nicht untersucht.

Tantalsaure Salze erkennt man an der Unauflöslichkeit der Säure in Chlorwasserstoffsäure und an ihrer Unveränderlichkeit bei Behandlung mit Sulfhydraten. Dasselbe ist wohl auch mit den kieselsauren und titansauren Salzen der Fall, aber von ersteren unterscheiden sich die tantalsauren durch die milchweisse Farbe der Säure, wenn dieselbe durch stärkere Säuren abgeschieden wird, durch ihre Schwere und durch die Eigenschaft, vor dem Löthrohr in hinlänglicher Menge in geschmolzenem Borax aufgelöst, ein klares Glas zu geben, welches milchweiss wird entweder beim Erkalten, oder wenn es, schon einmal erkaltet, von Neuem ganz gelinde erhitzt wird. Von den titansauren unterscheiden sie sich dadurch, dass sie im Reductionsfeuer die Flüsse nicht färben können. Ungleiche Sättigungsgrade sind wenig untersucht; in den natürlich vorkommenden basischen tantalsauren Salzen vermehrt sich die Basis mit $1\frac{1}{2}$ und 3.

Titansaure Salze verhalten sich auf nassem Wege wie die vorhergehenden, haben aber bei der Löthrohrprobe einen ganz unterscheidenden Charakter darin, dass sie mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron in gutem Reductionsfeuer, oder bei Zusatz von metallischem Zinn, ein schön purpurfarbenes, in's Blaue fallendes Glas geben, dessen Farbe beim Erkalten zunimmt und in Schwarz übergeht, wenn man zuviel von der Probe genommen hat.

Kobaltsaure Salze sind bis jetzt so gut wie noch unbekannt. Ihre Auflösung ist roth und von einer anderen Nüance als die der Kobaltoxydsalze.

Uebermangansaure Salze. In fester Form sind sie schwarz, mit einem Stich in's Bräunliche. Auf glühenden Kohlen detoniren sie. Von Wasser werden sie mit einer prächtig purpurrothen Farbe gelöst, die durch stärkere Verdünnung carminroth wird. Die meisten organischen Stoffe, der Auflösung zugemischt, vernichten ihre Farbe, indem die Uebermangansäure zersetzt und Superoxydhydrat gefällt wird. Bringt man einen Tropfen der Auflösung auf Papier, so verschwindet ihre Farbe und es entsteht ein brauner Flecken von abgesetztem Superoxyd. Ammoniak entwickelt damit Stickgas und fällt Superoxydhydrat. Säuren schlagen nichts nieder; wird aber das Gemisch erwärmt, so entwickelt sich Sauerstoffgas unter Abscheidung von Superoxydhydrat. Kaustisches Kali, zur Auflösung gemischt, verwandelt ihre Farbe in Grün, offenbar durch Bildung von mangansaurem Kali. Es entwickelt sich dabei kein Sauerstoffgas; der Sauerstoff bleibt dabei in irgend einer Verbindung, vielleicht mit Wasser als Wasserstoffsuperoxyd; denn wird das überschüssige Kali mit einer Säure gesättigt, so entsteht wieder ein übermangansaures Salz und die Flüssigkeit wird wieder roth. — Ungleiche Sättigungsgrade sind nicht bekannt.

Mangansaure Salze sind noch wenig bekannt. Ihre Farbe, sowohl in aufgelöstem als festem Zustande, ist grün; die neutralen Salze scheinen nur in fester Form zu existiren, denn sie werden von Wasser, wenn sie darin löslich sind, zu übermangansauren zersetzt, indem sich Mangansuperoxydhydrat abscheidet. Mit Ueberschuss an Basis können sie in aufgelöster Form existiren; so wie man aber die Basis mit einer Säure sättigt, so wird die Flüssigkeit roth, indem sich übermangansaures Salz und Superoxydhydrat bilden. — Ungleiche Sättigungsgrade sind nicht bekannt.

C. Schwefelsalze.

Sulfophosphate und *Sulfophosphite* sind bis jetzt so gut wie noch unbekannt. Man erhält die ersteren, indem man in verschlossenen Gefässen eine concentrirte Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium oder -Natrium so lange mit Phosphor digeriren lässt, bis sich die Flüssigkeit vollkommen entfärbt hat. Die zweiten entstehen, wenn man das Vierfach-Schwefel-

kalium auf dieselbe Weise mit Phosphor behandelt. Die Verbindungen sind farblos; einige haben eine schwach fleischrothe Farbe.

Sulfhydrate. Bei Beschreibung der Schwefelwasserstoffsäure habe ich angeführt, dass sie alle Alkalien, Erden, so wie die Oxyde anderer Metalle in Schwefelbasen verwandelt; mit 8 von diesen, nämlich mit denjenigen, welche von den Alkalien und alkalischen Erden gebildet werden, verbindet sich das Wasserstoffsulfid zu Salzen, welche in Wasser auflöslich sind und einen höchst unangenehmen hepatischen Geschmack und Geruch haben. Dieser Geruch gehört nicht dem Salze selbst an, sondern ist eine Folge seiner beständig fortfahrenden Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft, welche das Sulfid frei macht. Die Salze, welche mit den Schwefelbasen von Kalium, Natrium und Lithium gebildet werden, können in vor dem Zutritte der Luft verwahrten Gefässen geglüht werden, ohne ihren Schwefelwasserstoff zu verlieren. Das Ammoniumsalz ist flüchtig, und die übrigen werden durch Hitze zersetzt. Die Salze von Calcium und Magnesium konnten nicht einmal anders als in aufgelöster Form erhalten werden. Um ein Sulfhydrat von seiner Schwefelbasis zu unterscheiden, kann man nicht das Aufbrausen und die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche durch Zusatz von freier Säure entsteht, als Merkmal gebrauchen, weil sie, die Quantität ausgenommen, bei beiden gleich sind. Die beste Probe, um zu finden, ob das Salz ein Sulfhydrat sei, ist, statt der Säure eine concentrirte Auflösung eines neutralen Salzes, mit Zinkoxyd, Manganoxydul oder Eisenoxydul zur Basis anzuwenden, wobei Schwefelmetall ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff von den basischen Schwefelmetallen gebildet wird, aber mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff von ihren Sulfhydraten. Sulfhydrate werden durch den Zutritt der Luft zersetzt. Wenn dieser sehr beschränkt ist, so wird nur das Sulfid zersetzt und ein Schwefelmetall gebildet, welches, da es von Lithium und von den Radikalen der Erden meist schwer löslich ist, in gelben Krystallen anschiesst. Ist dagegen der Luftzutritt freier, so oxydirt sich auch ein Theil der Schwefelbasis zu einem unterschwefligsauren Salze, während ein anderer Theil in eine höhere Schwefelungsstufe übergeht. Diess ist die Ursache, wesshalb Sulfhydrate, ob-

gleich an sich selbst farblos, fast augenblicklich gelb werden, wenn sie in Berührung mit der Luft kommen. Sie werden von allen oxydirten Salzbasen zersetzt, indem diese von ihrem Schwefelwasserstoff zu Schwefelmetallen reducirt werden, wobei zugleich immer eine schwächere oxydirte Salzbasis ihren Sauerstoff mit dem Schwefel einer stärkeren vertauscht, so dass, wenn Kalium-Sulfhydrat durch z. B. Kupferoxyd oder Zinkoxyd zersetzt wird, Schwefelkupfer oder Schwefelzink, Wasser und Kali entsteht. — Es ist nicht bekannt, dass es Sulfhydrate von einem anderen Sättigungsgrad giebt, als der ist, worin Basis und Sulfid gleich viel Schwefel enthalten.

Sulfocarbonate. Sie sind sehr schwierig vollkommen rein zu erhalten, weil der Schwefelkohlenstoff die höheren Schwefelungsstufen der basischen Schwefelmetalle nicht zersetzt, die sich folglich gewöhnlich einmengen, und weil oxydirte Salzbasen nur schwer davon zersetzt werden, wobei sich ein Oxycarbonat und ein Sulfocarbonat bilden. Man erhält sie am besten, wenn Schwefelkohlenstoff, Wasser und eine alkalische Schwefelbase, z. B. Schwefelkalium, Schwefelbarium oder Schwefelcalcium, in einem vollen und verschlossenen Gefässe bei $+30^0$ digerirt werden. Die Verbindung erfordert gewöhnlich mehrere Tage Zeit, um vollständig zu werden. Auflösungen von Hepar in Alkohol, welche mit Schwefelkohlenstoff versetzt werden, erzeugen wohl ein Sulfocarbonat, fällen aber den Schwefel aus hepatischen Auflösungen der Alkalien in Alkohol sehr unvollkommen, und aus denen der alkalischen Erden gar nicht. Wasser scheidet Schwefelkohlenstoff ab und hinterlässt unveränderte Hepar oder ein Gemenge eines Sulfocarbonats mit einem Supersulfuret. Sulfocarbonate mit alkalischem Radikal haben eine dunklere brandgelbe Farbe als Hepar; sie haben einen erst kühlenden, pfefferartigen Geschmack, der hintennach hepatisch wird. Sie werden alle beim Glühen in verschlossenen Gefässen zersetzt. Die mit alkalischem Radikal schmelzen und verwandeln sich in eine höhere Schwefelungsstufe vom Radikal der Basis, unter Abscheidung von Kohle. Wasser löst ein Schwefelmetall auf, welches 3mal so viel Schwefel, als das basische Schwefelmetall enthält, während Kohle als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Salze mit den Schwefelmetallen der alka-

lischen Erden und der eigentlichen Metalle lassen den Schwefelkohlenstoff entweichen und hinterlassen Schwefelmetall. Enthält das Salz Wasser, so werden bisweilen die Erscheinungen durch die Zersetzung des Wassers mehr verwickelt, aber immer leicht zu verstehen. Concentrirte Auflösungen und trockne Sulfocarbonate erleiden keine oder nur geringe Veränderung durch Einwirkung der Luft und können lange aufbewahrt werden. Sulfocarbonate, worin das Radikal der Basis ein Salz von einer noch höheren Schwefelungsstufe geben kann, z. B. das dem Oxydule proportionale Sulfocarbonat des Eisens, nehmen beim Trocknen Sauerstoff auf, und verwandeln sich in ein Gemenge, oder möglicher Weise auch in eine chemische Verbindung, von Oxydhydrat mit dem Sulfocarbonat der höheren Schwefelungsstufe, das nicht weiter verändert wird. Die Sulfocarbonate der 4 Alkalien und der 4 alkalischen Erden sind alle in Wasser auflöslich, die übrigen sind unauflöslich, lösen sich aber in grösserer oder geringerer Menge in den ersten auf. Wird ein in Wasser auflösliches Sulfocarbonat mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so wird ein ölartiger, gelber Körper abgeschieden, derselbe, welchen ich im II. Th. pag. 220 unter dem Namen von Kohlen-Schwefelwasserstoffsäure beschrieben habe, und welcher eine Verbindung von Schwefelwasserstoff (gebildet durch Zersetzung des basischen Schwefelmetalles) mit dem abgeschiedenen Schwefelkohlenstoff ist. Anfangs ist die Flüssigkeit einer gelben Milch ähnlich, und es dauert eine Weile, ehe sich der ölartige Körper ansammelt. Von oxydirten schwächeren Salzbasen werden diese Salze so zersetzt, dass sich das schwächere in ein Sulfocarbonat verwandelt, während das stärkere Radikal sich auf dessen Kosten oxydirt. Von der Luft werden Sulfocarbonate in verdünnter Auflösung sehr schnell zersetzt; selbst Kochen beim Ausschluss der Luft erzeugt ein kohlensaures Salz und veranlasst Entwickelung von Schwefelwasserstoff durch Zersetzung des Wassers.

Diese Salze können basische Verbindungen bilden, deren Verhältnisse aber nicht untersucht sind. Die neutralen Salze sind so zusammengesetzt, dass, wenn der Schwefel mit den proportionalen Quantitäten Sauerstoff ausgetauscht wird, neutrale kohlensaure Salze entstehen.

Sulfocyanhydrate. Diese Salze sind Verbindungen von

Schwefelbasen mit einer elektronegativen Schwefelverbindung, in dem Vorhergehenden schon unter dem Namen Schwefelcyanwasserstoffsäure beschrieben (Th. II. p. 230). Ihre Salze sind meist citrongelb, einige heller, andere dunkler. Man erkennt sie an ihrer Eigenschaft, mit Kupferoxydsalzen einen gelben, sich nicht verändernden Niederschlag, und mit Blei und Quecksilber einen hellgelben zu geben, welcher schnell in Schwarz übergeht. Die auflöslichen dieser Salze, in offnen Gefässen dem Zutritt der Luft in aufgelöster Form ausgesetzt, werden in Schwefelcyan-Verbindungen verwandelt, während der Wasserstoff in ihrem elektropositiven Bestandtheil durch den Sauerstoff der Luft in Wasser verwandelt und der Schwefel der Basis krystallisirt abgeschieden wird. Werden sie mit einem Metalloxyd behandelt, so wird der Wasserstoff auf dessen Kosten oxydirt, der Schwefel verbindet sich mit dem reducirten Metalle, und die Flüssigkeit enthält auch nun ein Schwefelcyanmetall aufgelöst, gleich wie wenn der Sauerstoff aus der Luft genommen wird. Beim Kochen werden diese Salze ebenfalls zersetzt; schon $+ 50^{0}$ sind hinreichend, ihre Zerstörung zu beginnen, es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und ein gelbes Pulver setzt sich ab, welches Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure zu sein scheint. In trockener Destillation liefern sie keine Produkte, welche Sauerstoff enthalten, zum Beweise, dass dieses Element nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört. Die Proportionen zwischen ihren Bestandtheilen sind so, dass, wenn sich der Wasserstoff in der Säure mit dem Schwefel in der Basis zu Schwefelwasserstoff verbindet, ein Schwefelcyanmetall zurückbleibt.

Sulfoseleniate sind bis jetzt ganz unbekannt und scheinen nicht zu existiren.

Sulfoseleniite giebt es nicht mit den alkalischen Schwefelbasen, weil diese das selenige Sulfid reduciren, sich mit seinem Schwefel zu Hepar verbinden und Selen abscheiden, oder dieses sich mit dem Radikal des Alkalis zu einem höheren Seleniet vereinigt. Aber mit Schwefelbasen, welche diese höheren Schwefelungsstufen nicht haben, verbindet sich das selenige Sulfid zu in Wasser unlöslichen, bis jetzt nicht weiter untersuchten Verbindungen, erkennbar vor dem Löthrohr an ihrem Selengeruch.

Sulfotellurate sind bis jetzt noch ganz ununtersucht geblieben.

Sulfotellurite. Sie sind hellgelb. Bis jetzt können sie nur in trockner Form neutral erhalten werden. Wasser löst die Base mit nur $\frac{1}{3}$ des Sulfids auf. Die Auflösung des basischen Salzes zersetzt sich sogleich in Berührung mit der Luft; es bildet sich ein unterschwefligsaures Salz und das Sulfid schlägt sich nieder. Die Sulfotellurite mit alkalischer Basis können in verschlossenen Gefässen geglüht werden, ohne weder Schwefel noch Tellur zu verlieren; die mit leicht reducirbarer Basis verlieren allen Schwefel und hinterlassen eine Tellurbase; oder sie verlieren nur den grösseren Theil des Schwefels und es bleibt alsdann ein Gemenge von Schwefelbase mit Tellurbase zurück. In den löslichen Sulfotelluriten enthält die Basis $1\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als das Sulfid. Sie sind krystallisirbar und enthalten Krystallwasser.

Sulfarseniate. Diese Salze enthalten diejenige Schwefelungsstufe des Arseniks, deren Zusammensetzung der der Säure proportional ist, nämlich das Arseniksulfid. Ihre Farbe ist verschieden. Mit den alkalibildenden Metallen sind sie in wasserfreier Form citrongelb; mit chemisch gebundenem Wasser sind sie farblos oder nur gelblich. Ihr Geschmack ist hepatisch und hintennach höchst ekelhaft bitter. Bei Zersetzung mit einer Säure geben sie einen eigenen hepatischen Geruch, ähnlich dem von Operment in Leinölfirniss. Aus den festen Salzen oder aus concentrirten Auflösungen entwickelt sich dabei zugleich Schwefelwasserstoffgas, was nicht sichtbarlich mit verdünnten geschieht. Diejenigen Salze, welche gebildet werden mit den Radikalen der Alkalien, der alkalischen Erden, der Beryllerde und der Yttererde, so wie mit einigen wenigen Metallen, sind in Wasser auflöslich, die übrigen sind unauflöslich. Sie haben eine grosse Neigung, basische Salze zu bilden, welche dann meistens krystallisiren, ein Umstand, der selten bei den neutralen stattfindet. Einige derselben können mit dem elektronegativen Bestandtheile im Ueberschuss verbunden werden, aber bei Behandlung mit Wasser werden sie damit nicht völlig übersättigt, und ausserdem hat die Concentration und Temperatur der Flüssigkeit Einfluss darauf. Eine mit dem Sulfid im Ueberschuss gekochte Auflösung setzt beim Erkalten eine Portion davon ab. Alkohol zersetzt concentrirte neutrale Auflösungen dieser Salze auf die Art, dass ein basisches Salz gefällt und ein Salz mit der,

doppelten Menge Arseniksulfid in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, welches durch Destillation auf die Th. II. p. 66 angeführte Weise zersetzt wird. Durch trockene Destillation geben die neutralen Salze Schwefel und verwandeln sich in Sulfarsenite. Die basischen dagegen bleiben unverändert. Basische Salze mit alkalischem Radikal, und selbst das von Barium, werden nicht in der Weissglühhitze zersetzt, aber die übrigen lassen mehr oder weniger vollkommen das Arseniksulfid fahren, mit Zurücklassung der Schwefelbasis. In offenem Feuer erhitzt, werden sie ziemlich leicht zersetzt und hinterlassen die Base schwefelsauer oder bloss oxydirt, oder bisweilen, bei den Metallsalzen, auch arseniksäurehaltig. In aufgelöster Form werden sie von Metalloxyden auf die Weise zersetzt, dass sich in der Flüssigkeit ein Oxarseniat bildet und ein basisches Sulfarseniat ausgefällt wird. In concentrirten Auflösungen erhalten sich diese Salze in offener Luft ziemlich gut, aber in verdünnten werden zie zersetzt, wiewohl diess sehr langsam geht, und mehrere Monate Zeit erfordert, um vollständig zu geschehen. Die Flüssigkeit trübt sich, setzt Arseniksulfid und Schwefel ab, und enthält, ausser unzersetztem Salz, arsenigsaures und unterschwefligsaures Salz, welches nach völliger Zersetzung in schwefelsaures verwandelt ist. Die Sulfarseniate geben leicht Doppelsalze. Wenn sich die Sauerstoffsalze zu Doppelsalzen verbinden, so findet man dasselbe bei den entsprechenden Sulfarseniaten. Ueberdiess lösen die alkalischen Sulfarseniate einen grossen Theil der metallischen Sulfarseniate auf.

In den bis jetzt mit einiger Sicherheit beobachteten Sulfarseniaten von ungleichen Sättigungsstufen verhält sich der Schwefel im Arseniksulfid zu dem Schwefel in der Basis, wie 5 zu 1, 2 und 3, wobei hier, wie bei den Sauerstoffsalzen, das Verhältniss 5 : 2 die neutrale Verbindung bildet.

Sulfarsenite. Diese enthalten das arsenige Sulfid oder das mit der arsenigen Säure proportional zusammengesetzte Schwefelarsenik. Sie können nur auf trocknem Wege neutral und in fester Form erhalten werden, weil ihre Auflösungen bei einem gewissen Grade von Concentration zersetzt werden, ein braunes Pulver absetzen, welches ein Hyposulfarsenit ist, und in der Flüssigkeit ein basisches Sulfarseniat zurückbleibt; die Zersetzung wird jedoch nicht eher vollständig, als bis

letzteres krystallisirt. Durch Verdünnung mit Wasser und Aufkochen wird der braune Niederschlag wieder aufgelöst und das Sulfarsenit wieder gebildet. Diese Zersetzung erfolgt auch, wenn man die auf trocknem Wege bereiteten Salze mit einer geringen Menge Wasser behandelt, oder wenn man eine verdünnte Auflösung des Sulfarsenits mit Alkohol vermischt, welcher ein basisches Salz fällt, das in wenigen Augenblicken schwarz wird durch die eben erwähnte Zersetzung. Wenn Auflösungen von basischen Sulfarseniten von Ammonium, Barium, Calcium, mit Alkohol gefällt werden, so erfolgt nicht diese Zersetzung des gefällten basischen Salzes, sondern nur dann, wenn die Auflösung ein neutrales Salz oder ein solches enthält, welches arseniges Sulfid im Ueberschuss enthält. Wird arseniges Sulfid bis zur völligen Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft entweder in verdünntem kaustischen Alkali oder in einem alkalischen Sulfhydrat aufgelöst, so entsteht ein Salz, welches doppelt so viel arseniges Sulfid als das neutrale enthält, und wird dieses mit auf dem nassen Wege bereitetem arsenigen Sulfid im Ueberschuss digerirt, so verwandelt sich das letztere in Realgar, dadurch, dass die Flüssigkeit Arsenik absetzt und sich von Sulfarsenit in Sulfarseniat verwandelt. Sulfarsenite mit alkalischer Basis werden nicht durch trockene Destillation zersetzt. Die Schwefelbasis kann im Glühen mehrere Male so viel arseniges Sulfid behalten, als zu ihrer richtigen Sättigung nöthig ist. Die übrigen Salze werden beim Glühen zersetzt, es geht arseniges Sulfid über, und es bleibt entweder ein basisches Salz oder auch die Schwefelbasis allein zurück.

Die Sulfarsenite verhalten sich zu Metalloxyden, Säuren, beim Einflusse der Luft und in offenem Feuer, analog den Sulfarseniaten. In ihren verschiedenen Sättigungsgraden verhält sich der Schwefel in dem Schwefelarsenik zum Schwefel in der Schwefelbasis wie 3:1, 2 und 3, wobei das Verhältniss 3:2 die neutrale Verbindung bildet.

Hyposulfarsenite. Diese enthalten Realgar oder das unterarsenige Sulfid, dem, so viel bekannt ist, keine Verbindung des Arseniks mit Sauerstoff entspricht. Sie werden auf trocknem Wege erhalten, wenn Schwefelbasen mit Realgar, oder wenn Sulfarsenite mit Arsenikmetall zusammengeschmolzen werden; sie können aber dabei so viel Realgar zurück-

behalten, dass die geschmolzene Masse nicht mehr von Wasser aufgelöst wird. Die auf trocknem Wege erhaltene neutrale Verbindung wird von Wasser zersetzt, setzt schwarzes oder dunkelbraunes Schwefelarsenik ab, und verwandelt sich in ein Sulfarseniat. Man kann diese Salze nicht durch unmittelbare Behandlung von Realgar mit kaustischem Alkali oder mit einem Sulfhydrat erhalten, weil dabei auf gleiche Weise ein Sulfarseniat und schwarzes Schwefelarsenik gebildet werden. Man erhält sie aber, wenn arseniges Sulfid durch Kochen in einer einigermaassen concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron aufgelöst und die klare, farblose Auflösung kochendheiss filtrirt wird, worauf sie sich beim Erkalten trübt und in Menge eine braune, flockige, dem Mineral-Kermes ähnliche Materie absetzt, welche dann eine neutrale Verbindung von Schwefelbasis mit unterarsenigem Sulfid ist. Man erhält sie auch, wenn Sulfarsenite zur Krystallisation abgedampft werden. Diese Salze sind roth oder dunkelbraun, die meisten derselben in Wasser unauflöslich. Die mit alkalischer Basis werden von reinem Wasser in ein auflösliches basisches Salz und in ein unauflösliches mit Ueberschuss an Sulfid zersetzt. Säuren scheiden daraus Realgar ab. Sie sind übrigens wenig untersucht.

Sulfomolybdate. Diese enthalten das Molybdänsulfid, dessen Zusammensetzung der Molybdänsäure proportional ist. Die von den Alkalien und den alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die Auflösung hat in neutralem Zustand eine schöne rothe Farbe, mit Ueberschuss an Molybdänsulfid zieht sie in's Braune, und mit Ueberschuss an Schwefelbasis ist sie brandgelb. Sie krystallisiren; die Krystalle sind entweder braun, rubinroth, oder rubinroth im Durchsehen und schön grün im zurückgeworfenen Licht, ähnlich den grünen Flügeln verschiedener Coleopteren. Sie werden von Säuren zersetzt, welche, im Ueberschuss zugesetzt, ein schwarzbraunes, fast schwarzes Pulver abscheiden, welches das darin enthaltene Molybdänsulfid ist, und Schwefelwasserstoff entwickeln. In trockener Destillation werden sie auf die Weise zersetzt, dass sich entweder die Schwefelbasis mit Schwefel von Molybdänsulfid verbindet, worauf beim Zugiessen von Wasser diese höhere Schwefelungsstufe der Base mit Hinterlassung von Molybdänsulfuret zersetzt wird, oder, wenn die Base nicht höher ge-

schwefelt werden kann, so entweicht der Schwefel, und der Rückstand enthält eine Verbindung oder nur ein Gemenge von Molybdänsulfuret mit der Schwefelbase. Umgekehrt vermag auch nicht das Molybdänsulfid, auf nassem Wege höhere Schwefelungsstufen der Radikale der Alkalien und alkalischen Erden zu zersetzen. An der Luft erhalten sich concentrirte neutrale Auflösungen ziemlich gut, dagegen werden sie aber sehr schnell zersetzt, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuss entweder von der Schwefelbasis oder von einer Sauerstoffbasis enthält. Die verdünnte Auflösung der neutralen Salze, der Luft ausgesetzt, wird allmählig dunkel; die Base oxydirt sich theilweise darin zu einem unterschwefligsauren Salze, während sich in der Flüssigkeit ein Schwefelsalz mit Ueberschuss an Molybdänsulfid bildet, und auch dieses zersetzt sich endlich, es setzt sich Molybdänsulfid ab, die Flüssigkeit wird blau, und enthält nun die Basis oxydirt und verbunden theils mit einer der Säuren des Schwefels, theils mit Molybdänsäure, und die blaue Farbe rührt von molybdänsaurem Molybdänoxyd her. Diese Zersetzung geht indess so langsam vor sich, dass dabei die Auflösung eintrocknet, und das Salz mehrere Male von Neuem aufgelöst werden muss, ehe sie vollständig wird. — Die Sulfomolybdate bilden mehrere Sättigungsgrade. In den neutralen verhält sich der Schwefel im Molybdänsulfid zum Schwefel in der Basis wie 3 : 1.

Hypersulfomolybdate. Diese Salze enthalten eine höhere Schwefelungsstufe des Molybdäns, mit doppelt so viel Schwefel, als in dem Molybdänsulfuret, und wovon es keine entsprechende Sauerstoff-Verbindung giebt. Diese Salze sind alle brandgelb oder roth, pulverförmig, selten krystallisirt. Sie sind in Wasser unauflöslich, mit Ausnahme der mit alkalischer Basis, die wohl in kaltem Wasser fast unauflöslich sind, sich aber in kochendem auflösen, ohne sich dann wieder beim Erkalten abzusetzen. Ihre Auflösung ist tief roth. Säuren scheiden aus diesen Salzen Schwefelwasserstoff und flockiges, schön dunkelrothes Schwefelmolybdän ab. Verschiedene Sättigungsgrade mit Basen sind nicht bekannt.

Sulfovanadate. Gleich den vorhergehenden, sind die mit alkalischer Schwefelbasis in Wasser leicht löslich, die mit den Radikalen der alkalischen Erden schwerlöslich, und die mit den übrigen Schwefelbasen unlöslich. In fester Form sind

sie dunkelbraun, fast schwarz. Die Lösung in Wasser hat eine gelbbraune, bierähnliche Farbe. Von Alkohol wird die Auflösung gefällt, der Niederschlag ist dunkelroth und nicht krystallinisch. Von Säuren werden sie mit dunkelbrauner Farbe gefällt.

Sulfovanadite sind in fester Form schwarz. Die mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, und diese Auflösung hat eine schöne purpurrothe Farbe, ganz so schön und reich, wie die von übermangansauren Salzen. Ein geringer Gehalt an fremdem Metall zerstört die Schönheit der Farbe. Diese rothe Lösung erhält man am besten, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von vanadinsaurem Kali leitet. Säuren schlagen vanadiniges Sulfid mit schwarzer Farbe nieder, welches sich bald sammelt und schwer zu Boden sinkt.

Sulfowolframiate. Sie schmecken hepatisch, ihre Auflösungen sind gelb oder roth. Die krystallisirten Salze haben zuweilen eine schön rubinrothe Farbe. Die sauren Salze sind dunkelbraun. Diese und die neutralen erhalten sich ziemlich gut in Auflösung, selbst in Berührung mit der Luft. Im Uebrigen gilt im Allgemeinen für sie dasselbe, was von den Sulfomolybdaten angeführt ist. In den neutralen Sulfowolframiaten enthält das Sulfid 3mal so viel Schwefel als die Basen.

Sulfantimoniate, *Sulfantimonite* und *Hyposulfantimonite.* Die mit alkalischer Basis sind alle in Wasser löslich und krystallisirbar; sie sind noch wenig untersucht. Die neutralen Salze können nur in trockner Form dargestellt werden; bei der Auflösung zersetzen sie sich, und das Wasser löst nur ein basisches Salz auf. Siedendes Wasser löst eine mit Sulfid mehr gesättigte Verbindung auf, als die ist, welche kaltes Wasser aufnimmt; aber beim Erkalten scheidet sich das mehr aufgelöste Sulfid ab. In der Natur kommen mehrere Hyposulfantimonite mit metallischer Schwefelbase vor.

Sulfostannate. Sie enthalten das dem Zinnoxyd proportional zusammengesetzte Zinnsulfid. Die mit alkalischer Basis oder mit dem Radikal einer alkalischen Erde lösen sich in Wasser; Alkohol schlägt sie daraus nieder, und die mit alkalischer Basis nehmen hierbei eine ölartige Consistenz an. In verschlossenen Gefässen vertragen sie ohne Zersetzung Glühhitze. Sie bilden keine saure Salze; denn digerirt man die Auflösung eines neutralen Sulfostannats mit Zinnsulfid, so ver-

verwandelt sich die alkalische Basis in höchstes Sulfuret und das Sulfid in Zinnsulfuret.

Es existiren ferner *Sulfaurate*, *Sulfiridate*, *Sulfoplatinate* etc.; aber die Verwandtschaften des Sulfids in diesen Schwefelsalzen sind sehr schwach.

Es wäre möglich, dass man auf trocknem Wege auch *Sulfoborate*, *Sulfosilicate*, *Sulfotitanate* und *Sulfotantalate* hervorbringen könnte, die aber durch Wasser augenblicklich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, in Sauerstoffsalze verwandelt würden. Wenigstens hat diess die Erfahrung für die Sulfotantalate bestätigt.

I. Salze von Kalium.

Die Kaliumsalze sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser leicht auflöslich; viele derselben werden an der Luft feucht. In fester Form enthalten sie weniger häufig Krystallwasser, als Salze anderer Basen. Sie vertragen besser Glühhitze als andere Salze, so, dass Säuren, welche in Verbindung mit anderen Basen entweder durch die Hitze zersetzt oder ausgetrieben werden, in Verbindung mit Kali sich erhalten. Um das Kalium in einem Salze zu erkennen, bedient man sich entweder der Weinsäure, deren concentrirte Auflösung zur Auflösung des Kaliumsalzes gemischt wird, wobei sich entweder sogleich oder erst nach einer Weile zweifach-weinsaures Kali absetzt, oder auch einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, welche Alaun niederschlägt oder denselben nach einer Weile in Krystallen absetzt (was jedoch auch mit den Ammoniaksalzen stattfindet), und endlich des Chlorplatins, welches ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz bildet, das entweder sogleich niederfällt, oder während des Abdampfens in kleinen, gelben, glänzenden Krystallen anschiesst; aber auch dieses findet mit Ammoniaksalzen statt, so, dass die Reactionsprobe immer mit einem zuvor geglühten Salze angestellt werden muss. — Um Kaliumsalze auf trocknem Wege zu erkennen, schmilzt man vor'm Löthrohr ein wenig Nickeloxyd mit Borax zusammen; man erhält dadurch ein gelbliches Glas, welches bläulich wird, wenn man ein Kaliumsalz zusetzt und es umschmilzt. Je weniger das zu prüfende Salz Kalium enthält, um so weniger Nickeloxyd darf man

hinzufügen, denn sonst ist keine Farben-Veränderung zu bemerken.

A. Haloïdsalze von Kalium.

Chlorkalium (salzsaures Kali, Sal digestivum Sylvii), K$\dot{C}$l. Als Nebenprodukt wird es bei verschiedenen technisch-chemischen Operationen, namentlich bei der Gewinnung des chlorsauren Kalis, der harten Seife, bei der Raffination des Salpeters, erhalten, in welchem letzteren Falle das während des Abdampfens anschiessende, gewöhnlich für Kochsalz gehaltene Salz grösstentheils Chlorkalium ist. Es ist dem Kochsalze ähnlich, dessen Geschmack und Krystallform es hat; es ist aber im Wasser leichter auflöslich, erzeugt mehr Kälte bei seiner Auflösung, und wird desshalb von denen gesucht, welche Crême von Eis machen. Wird 1 Th. fein gepulvertes Chlorkalium in 4 Th. Wasser in einem Gefässe von dünnem Glas, das auf einem die Wärme schlecht leitenden Körper steht, aufgelöst, so fällt, während sich das Salz beim Umrühren auflöst, die Temperatur um 11°,4, während dagegen bei der Auflösung des Kochsalzes, unter gleichen Umständen, die Temperatur um nicht mehr als 1°,9 fällt. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 29,2 Th. Chlorkalium auf, und auf jeden Thermometergrad, welchen das Wasser darüber hat, werden 0,2738 Th. mehr aufgelöst. Es wird auch von Alkohol aufgelöst. Das krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei brauner Glühhitze, verflüchtigt sich, und verraucht allmählig in offenen Gefässen. Das bei den Seifensiedern abfallende unreine Chlorkalium wird, unter dem Namen Seifensiederfluss, bei der Fabrikation des Alauns angewendet.

Chromsaures Chlorkalium, K$\dot{C}$l + 2 $\ddot{C}$r. Diese Klasse von Verbindungen ist von Peligot entdeckt worden. Man erhält dieses Salz, wenn zweifach-chromsaures Kali mit Hülfe der Wärme in Chlorwasserstoffsäure von 1,11 spec. Gewicht aufgelöst, und langsam erkalten gelassen wird. Es krystallisirt meist in rothen Blättern, ist aber die Masse etwas grösser, so erhält man rothe vierseitige, rechtwinklige Prismen, die kein Wasser enthalten und sich in der Luft nicht verändern. Das Salz hat einen sauren, zusammenziehenden, lange anhaltenden Geschmack. Von Wasser wird es in saures chromsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die man beim

Verdunsten erhält; aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es unverändert aufgelöst. Von einer zu concentrirten Säure wird es in der Wärme unter Entwickelung von Chlor und Bildung von grünem Chromchlorid zersetzt. Es schmilzt bei sehr gelinder Hitze, entwickelt Chlorgas und Sauerstoffgas, und lässt zuletzt ein Gemenge von neutralem chromsauren Kali mit grünem Chromoxyd zurück. In Wasserstoffgas erhitzt, giebt es Chlorwasserstoffsäure und Wasser und hinterlässt einen ähnlichen Rückstand.

Bromkalium. a. *Neutrales*, KBr. Es bildet sich, wenn Kalihydrat mit Brom gesättigt wird. Die Auflösung enthält dann zugleich Bromür und bromsaures Kali. Man verdunstet sie zur Trockne, und erhitzt den Rückstand, so lange er noch Sauerstoffgas entwickelt, wobei sich das bromsaure Salz in Bromür verwandelt. Auch kann man die Auflösung des bromsauren Salzes mit Schwefelwasserstoffgas zersetzen; dann aber darf das Salz keine überschüssige Base enthalten. Das Bromkalium ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt beim Verdunsten, wie das Chlorür, in Würfeln oder in rechtwinkligen Prismen. Die Krystalle enthalten kein Wasser; beim Erhitzen zerknistern sie und schmelzen, ohne sich zu verändern. Auch in Alkohol ist es ein wenig löslich. — b. *Zweifach-Bromkalium*, KBr^2, wird, nach Löwig, erhalten, wenn 1 Th. neutrales Salz in 6 Th. Wasser gelöst, und so lange Brom hinzugesetzt wird, als sich noch auflöst. Es entsteht eine gelbrothe, bleichende Flüssigkeit, in welcher das Kalium die doppelte Menge Brom aufgenommen hat. — c. *Dreifach-Bromkalium*, KBr^3, erhält man, wenn das Bromür in einem gleichen Gewicht Wasser aufgelöst, und Brom im Ueberschuss zugemischt wird. Die Verbindung geschieht mit solcher Heftigkeit, dass sich das Gemisch erhitzt und das überschüssige Brom abdestillirt. Die Flüssigkeit ist schwarzbraun und dick. Durch Verdünnung setzt sie zwar kein Brom ab, allein die Verbindung wird so lose, dass das Brom in offner Luft davon abdunstet, oder in einer Retorte davon abdestillirt werden kann.

Jodkalium. a. *Neutrales*, KI. Es bildet sich, wenn so viel Jod in kaustischem Kali aufgelöst wird, bis dass sich die Flüssigkeit zu färben anfängt. Hierauf wird sie abgedampft, bis das jodsaure Kali anschiesst, welches man abscheidet,

worauf man die das Jodkalium enthaltende Flüssigkeit bis zur Trockne verdampft und die Salzmasse schmilzt, um das möglicherweise darin eingemengte jodsaure Kali zu zerstören. Das zuerst erhaltene jodsaure Kali kann auf gleiche Weise wie bromsaures Kali durch Schwefelwasserstoff in Jodkalium verwandelt werden. Man kann auch die Salzmasse abdampfen und schmelzen, ohne das letztere Salz zuvor davon zu trennen; aber die Masse kocht und spritzt dann beim Schmelzen, wodurch leicht etwas verloren geht. Das geschmolzene Jodkalium ist krystallinisch und perlmutterglänzend, und in sehr starker Hitze flüchtig; es ist in Wasser leicht auflöslich und wird an der Luft feucht. Durch Abkühlung einer stark concentrirten Auflösung kann es in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen angeschossen erhalten werden, welche kein Krystallwasser enthalten. Man hat neuerlich angefangen, dieses Salz in der Medicin zu benutzen. Man hat mehrere Arten zu seiner ökonomischen Bereitung vorgeschlagen, worunter ich die angeführte Bereitungsart für die beste halte. Baup schlägt vor, Jod mit Wasser und Eisenfeilspänen im Ueberschuss zu vermischen, wodurch eine Auflösung von Eisenjodür erhalten wird, die man durch kohlensaures Kali zersetzt, filtrirt und abdampft. Aber bei dieser Operation, welche ausserdem schwer so zu bewerkstelligen ist, dass man nicht einen Ueberschuss von Kali erhält, läuft man Gefahr, beim Filtriren, Auswaschen und durch die höhere Oxydation des Eisens, wobei es Jod mit sich niederschlägt, grösseren Verlust zu haben, als durch das Spritzen bei Zersetzung des jodsauren Salzes.

Das im Handel vorkommende Jodkalium ist zuweilen mit Chlorkalium verfälscht. Diess entdeckt man, nach Turner, wenn man 1 Th. von dem zu prüfenden Jodkalium in 12,000 Th. Wasser auflöst und ein wenig Platin-Auflösung zusetzt, wodurch sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt. Oder man löst 1 Th. Jodkalium in 40,000 Th. Wasser auf und setzt ein wenig salpetersaures Quecksilberoxydul hinzu, wodurch eine grünlich-gelbe Trübung entsteht, die noch sichtbar ist, wenn man noch 20,000 Th. Wasser mehr zugiesst. Es ist klar, dass, wäre ein Theil der aufgelösten Substanz ein anderes Salz als Jodkalium, diese Reactionen zu schwach sein würden, um bemerkt werden zu können. — Eine noch brauch-

barere Methode ist von Maroseau angegeben worden. Sie gründet sich darauf, dass, wenn das genaue Gewicht von 4 Atomen Jodkalium mit dem Gewicht von 1 At. Quecksilberchlorid vermischt wird, zwei andere lösliche Salze entstehen, nämlich 2 At. Chlorkalium und 1 At. von einem Doppelsalz, welches aus 2 At. Jodkalium und 1 At. Quecksilberjodid besteht. Wird nun dieses lösliche Doppelsalz mit mehr Quecksilberchlorid vermischt, so wird es davon zersetzt, indem sich Quecksilberjodid niederschlägt, und von 1 additionellen Atom Quecksilberchlorid wird es vollständig ausgefällt. Wird daher 1 Gramm Jodkalium in 1 Litre Wasser, und 0,421 Gramm Quecksilberchlorid in eben so viel Wasser aufgelöst, so können diese Lösungen mit einander vermischt werden, ohne dass sich etwas niederschlägt. War aber das Jodkalium unrein, so ist das relative Gewicht des Quecksilberchlorids zu gross, und es entsteht dann ein Niederschlag. Die Quantität von fremder Einmengung kann bestimmt werden, wenn man gleiche Volumen der Auflösungen abmisst, und von der Chlorid-Auflösung so lange zumischt, bis der Niederschlag zu entstehen anfängt. Was vom Volumen der Quecksilberlösung übrig bleibt, entspricht einem gleich grossen Antheil vom Gewicht des Jodkaliums an fremden Substanzen.

b. *Zweifach-Jodkalium*, $K\dot{I}^2$. Nach Baup wird es erhalten, wenn das Jodür in Wasser aufgelöst und mit Jod im Ueberschuss macerirt wird, so lange als sich noch etwas auflöst. Je mehr die Auflösung verdünnt ist, um so langsamer geht die Sättigung vor sich, wird aber doch immer endlich erreicht. Das Kalium nimmt darin noch einmal so viel Jod auf und die Flüssigkeit wird dunkelbraun. Diese Verbindung entspricht einer Oxydationsstufe, welche das Kalium nicht hat. Wird das Salz durch eine Säure zersetzt, so bildet sich ein Kalisalz und diejenige Jodwasserstoffsäure, welche aus 2 Vol. Jod und 1 Vol. Wasserstoff besteht, oder die braune Jodwasserstoffsäure. Dieses Salz ist in fester Form unbekannt.

c. *Dreifach-Jodkalium*, $K\dot{I}^3$, erhält man, ebenfalls nach Baup, wenn das Jodür in einem gleichen Gewichte Wasser aufgelöst und mit mehr Jod, als es aufzulösen vermag, macerirt wird. Die Auflösung ist schwarz oder schwarzblau, in Refraction an dünnen Rändern dunkelroth, aber in Reflection fast metallglänzend. Die Flüssigkeit lässt sich mit $1\frac{1}{2}$mal vom

Gewichte des Jodürs Wasser ohne Zersetzung vermischen, wird sie aber darüber verdünnt, so scheidet sich Jod in krystallinischen Blättern aus, während das vorhergehende Salz in der Auflösung zurückbleibt. Das Dreifach-Jodkalium ist so zusammengesetzt, dass, wenn das Kalium auf Kosten des Wassers zu Superoxyd oxydirt wird, farblose Jodwasserstoffsäure entstehen würde.

Arsenigsaures Jodkalium, KI + 3Äs. Dieses Salz bildet einen schwerlöslichen Körper, und entsteht, wenn Jodkalium mit arseniger Säure gekocht, oder wenn Jod zu einer Lösung von neutralem arsenigsauren Kali gesetzt wird. Es schlägt sich beim Erkalten in Gestalt eines weissen Pulvers nieder. Kochendes Wasser löst 5 Proc. seines Gewichts davon auf, wovon sich die Hälfte beim Erkalten wieder abscheidet. Bei + 380° wird es zersetzt und giebt arsenige Säure. Nach Emmet, welcher diese Verbindung zuerst bemerkte, besteht sie aus 36,7 Jodkalium und 63,3 arseniger Säure, was mit der obigen Formel übereinstimmt.

Fluorkalium (flusssaures Kali). a. *Neutrales*, KF. Dieses Salz erhält man am besten, wenn Fluorwasserstoffsäure fast, aber nicht vollkommen, mit kohlensaurem Kali gesättigt, das Salz dann zur Trockenheit abgedampft und zur Verjagung der überschüssigen Säure geglüht wird. Es hat einen scharfen Salzgeschmack, reagirt alkalisch und zerfliesst an der Luft. In Wasser aufgelöst, ist es schwierig zum Krystallisiren zu bringen; man erhält eine concentrirte Flüssigkeit, die sich in der Wärme flüssig erhält und die beim Abkühlen erhärtet. Wird das Salz auf sehr flachen Gefässen bei einer Temperatur von + 35° bis 40° abgedampft, so kann man Krystalle erhalten, die dann Würfel oder rechtwinklige, vierseitige Prismen mit einem Diagonalkreuz am Ende bilden, welches bisweilen in eine trichterartige Vertiefung, wie bei dem Kochsalz, übergeht; aber diese Krystalle werden an der Luft so schnell feucht, dass man sie kaum untersuchen kann. Wird das Salz auf Glas abgedampft, oder seine Auflösung darin aufbewahrt, so wird dieses angegriffen und seine Oberfläche wird matt. Wird eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit so viel Essigsäure vermischt, dass sie nicht mehr alkalisch reagirt, und das Salz dann, bei sehr gelinder Wärme, zur Trockne abgedampft, so bekommt man ein Salz, das sich

in concentrirter Auflösung neutral erhält, welches aber, bei Verdünnung der Auflösung mit viel Wasser, sauer wird und freie Essigsäure enthält. Bei der Destillation giebt es auch Essigsäure und lässt Fluorkalium zurück. Fluorkalium löst im Schmelzen Kieselsäure auf, ohne zersetzt zu werden, und man erhält eine klare geschmolzene Masse, die nach dem Erkalten emailweiss wird. Wasser zieht daraus das Salz mit Hinterlassung der Kieselsäure aus, und die geschmolzene Masse zerfliesst an der Luft. Fluorkalium bildet kein basisches Salz.

b. *Saures Fluorkalium* (saures flusssaures Kali) $\dot{K}F + HF$, wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz mit Fluorwasserstoffsäure versetzt und in Platingefässen zur Krystallisation abgedampft wird. Die Masse bildet beim Erkalten am häufigsten einen festen, zusammenhängenden Körper, der aus breiten, in allen Richtungen sich kreuzenden Blättern besteht, die trapezoïdale Zwischenräume lassen, worin die Mutterlauge so eingeschlossen ist, dass der Klumpen herausgenommen werden kann, ohne dass die Flüssigkeit abfliesst. Wird die Auflösung auf einem flachen Gefässe der freiwilligen Verdampfung überlassen, so schiesst das Salz in rechtwinkligen, vierseitigen Tafeln an; ist die Flüssigkeit tiefer und geht die Verdampfung langsam, so erhält man das Salz in Würfeln. Es ist in einer, freie Fluorwasserstoffsäure haltenden Flüssigkeit sehr schwer auflöslich, löst sich aber sehr leicht in reinem Wasser auf. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt in Dampfform entweichende Fluorwasserstoffsäure und hinterlässt Fluorkalium. Bei anfangendem Glühen ist die Zersetzung vollendet. Das Salz ist so zusammengesetzt, dass das Fluorkalium und die Fluorwasserstoffsäure gleichviel Fluor enthalten. Es enthält kein Krystallwasser; wird es aber mit Bleioxyd zusammengeschmolzen, so giebt es 11,6 Procent Wasser, welches vom Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff des Bleioxyds herrührt.

Borfluorkalium (flusssaures Borkali) $\dot{K}F + BF^3$, entsteht, wenn Borfluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Fluorkalium oder von irgend einem anderen neutralen Kalisalze getropft wird. Das Salz setzt sich in Gestalt eines durchsichtigen, gallertartigen Niederschlages ab, welcher, bei Verdünnung der Flüssigkeit und bei Zusatz der Säure im Ueberschuss, im auffallenden Lichte mit Regenbogenfarben

spielt. Wird es auf's Filtrum genommen, so verliert es seine Durchsichtigkeit, und giebt dann, beim Daraufdrücken in noch feuchtem Zustande, einen Laut, wie beim Drücken von Stärke. Nach dem Trocknen bildet es ein weisses, feines Mehl. Es hat einen schwachen, bitteren, aber nicht im Geringsten sauren Geschmack, und röthet nicht das Lackmuspapier. 100 Th. kaltes Wasser lösen 1,42 Th. davon auf; von kochendem Wasser aber wird es in weit grösserer Menge aufgelöst, und beim Erkalten setzt die Auflösung kleine, glänzende Krystalle ab, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist auch in geringer Menge in Alkohol auflöslich, woraus es beim Erkalten anschiesst. Wird dieses Salz erhitzt, so schmilzt es kurz vor dem Glühen, geräth dann in's Kochen und stösst Fluorborgas aus, welches sich, wenn das Salz nicht vollkommen wasserfrei war, auf die kälteren Wände in feinen, einem Sublimate völlig ähnlichen Tröpfchen condensirt. Zur völligen Zersetzung erfordert es eine lange anhaltende und strenge Hitze, und hinterlässt endlich Fluorkalium. Wird es in einem Platintiegel geglüht, so setzt sich um den Rand des Deckels herum geschmolzene Borsäure an, aus dem Fluorborgase durch das Wasser der Luft oder der Flamme da niedergeschlagen, wo jenes hervordringt. Wird das Salz im Glühen unvollständig zersetzt, so bleibt der unzersetzte Theil, beim Uebergiessen mit Wasser, unaufgelöst zurück. Von Schwefelsäure wird dieses Salz schwierig und erst mit Hülfe der Wärme zersetzt; es entwickelt sich zuerst Fluorborgas und hierauf destillirt ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und liquider Borfluorwasserstoffsäure über. Von Salzbasen wird dieses Salz nicht zersetzt. Von kaustischem Ammoniak wird es nicht mehr als von dem in ihm enthaltenen Wasser aufgelöst, und kocht man dieses Gemenge, so krystallisirt das Kalisalz beim Erkalten unverändert heraus. Würde dieses Salz mit Kieselfluorkalium, welchem es sehr ähnlich ist, verunreinigt vorkommen, so könnten sie dadurch von einander getrennt werden, dass das Ammoniak das letztere zersetzt. Im Kochen wird es von kohlensaurem Kali und Natron, ohne dass Kohlensäure entwickelt wird, aufgelöst, und aus einer kochend gemachten Auflösung in kaustischem Kali schiesst es unverändert an. Diese starke Verwandtschaft erklärt die paradoxe Erscheinung, dass, wenn man Borsäure zu einer Auflösung von saurem

Fluorkalium mischt, die Flüssigkeit alkalisch reagirt; es wird Borfluorkalium gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt dabei ein Antheil Fluorkalium, welches die Reaction bewirkt. In diesem Salze, so wie in allen Borfluormetallen, ist, wie die Formel zeigt, das Fluormetall (Fluorkalium) mit einer Quantität Fluorbor verbunden, welche die dreifache Menge Fluor enthält.

Kieselfluorkalium (flusssaures Kieselkali) $3KF + 2SiF^3$, entsteht, wenn Kieselfluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Fluorkalium oder irgend eines Kalisalzes getropft wird. Es schlägt sich dann nieder, ohne dass man anfangs eine Trübung in der Flüssigkeit bemerkt, zumal wenn sie verdünnt ist; sie fängt aber an, mit Regenbogenfarben zu spielen, die, besonders im unmittelbaren Sonnenlichte, recht schön sind. Allmählig setzt sich der Niederschlag zu Boden und bildet eine halb durchsichtige Lage, worin sich das Farbenspiel concentrirt. Wird er auf's Filtrum genommen, gewaschen und getrocknet, so verliert er sein gallertartiges Ansehen, und verwandelt sich in ein feines, weisses, sich zart anfühlendes Pulver. In Wasser ist dieses Salz schwer auflöslich, in kochendem etwas leichter als in kaltem, und wenn eine gesättigte Auflösung abgedampft wird, so schiesst es in kleinen Krystallen an, denen von Borfluorkalium ähnlich, aber gewöhnlich noch kleiner als diese. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Das Salz schmilzt bei anfangendem Glühen, geräth dann in's Kochen und entwickelt Fluorkieselgas, wobei es immer schwerflüssiger wird, bis endlich Fluorkalium zurückbleibt. In offenen Gefässen beginnt die Gasentwickelung, ehe das Salz schmilzt. Zur vollständigen Zersetzung erfordert es eine lange anhaltende Glühhitze, jedoch weniger lang als beim vorhergehenden Salze. Das Gefäss, worin man das Glühen vornimmt, bedeckt sich rund herum mit sich sehr fest ansetzender Kieselsäure, die aus dem Fluorkieselgase durch die Feuchtigkeit der Luft gefällt wird. Kieselfluorkalium wird bei gewöhnlicher Temperatur weder von kaustischem noch kohlensaurem Kali verändert; wird es aber damit gekocht, so löst es sich auf, und beim Erkalten der Auflösung scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab, und das Salz hat sich in Fluorkalium verwandelt. Mit einem Ueberschuss von Kali giebt es kein basisches Salz.

Oxy - Molybdänfluorkalium, $\dot{K}\ddot{M}o + (KF + MoF^3)$. Dieses Salz wird erhalten, wenn Fluorwasserstoffsäure zu einer warmen Auflösung von molybdänsaurem Kali gemischt, oder wenn Kali zu einer Auflösung von Molybdänsäure in Fluorwasserstoffsäure gesetzt wird, in beiden Fällen so lange, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Die Verbindung scheidet sich bald in farblosen, glänzenden, schuppigen, der Borsäure ähnlichen Krystallen ab. Diese Krystalle verändern sich nicht in der Luft, lösen sich in kochendem Wasser auf, und setzen sich daraus beim Erkalten wieder ab. Bei $+50^0$ bis 60^0 verliert es Krystallwasser, das 6,03 Proc. seines Gewichts oder 2 Atome beträgt, und die Farbe des Salzes wird graugelb. Es kann bei einer höheren Temperatur ohne Zersetzung geschmolzen werden und wird dann gelbbraun. Dieses Salz ist, wie die Formel zeigt, zusammengesetzt aus molybdänsaurem Kali, verbunden mit einer Quantität Molybdänfluorkalium in dem Verhältnisse, dass beide Salze gleiche Mengen Kalium und Molybdän enthalten. Das Molybdänfluorkalium dagegen ist so zusammengesetzt, dass das Fluormolybdän (das Molybdänsuperfluorid) 3mal so viel Fluor als das Fluorkalium enthält. Der Sauerstoff des Krystallwassers ist 2mal der des Kalis.

Oxy - Wolframfluorkalium, $\dot{K}\ddot{W} + (KF + WF^3)$ erhält man auf analoge Weise wie das vorhergehende, dem es, dem Ansehen nach, so sehr gleicht, dass man sie nicht von einander unterscheiden kann. Bei einer, $+100^0$ etwas übersteigenden Temperatur verwittert es und verliert sein Krystallwasser, das 4,58 Proc. oder 2 Atome beträgt, indem es zu einem feinen Staub zerfällt. Das wasserfreie Salz kann dann ohne Zersetzung geschmolzen werden. Die Farbe des geschmolzenen Salzes zieht gewöhnlich etwas in's Grüne, und das Platin, worauf es geschmolzen wurde, wird rothbraun angegriffen. Dieses Salz ist dem vorhergehenden analog zusammengesetzt, so dass man bei Erklärung seiner Zusammensetzung nur das Wort Molybdän mit Wolfram zu vertauschen braucht.

Tantalfluorkalium (flusssaures Tantalkali) erhält man, wenn Tantalfluorwasserstoffsäure mit so viel Kali vermischt wird, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Man muss diese Zumischung in der Wärme machen, worauf das Salz

beim Erkalten in Krystallschuppen anschiesst. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, welches dasselbe aber doch, in hinlänglicher Menge angewandt, vollkommen auflöst. In warmen Wasser ist es viel leichter auflöslich. Im Kochen wird es zersetzt und setzt ein weisses Pulver ab, welches Tantalsäure in einem grösseren Verhältnisse als das aufgelöste enthält. Dieses Salz erhält man auch, wenn saures Fluorkalium mit Tantalsäure und Wasser vermischt und die Flüssigkeit erwärmt wird. Nachdem das Salz auskrystallisirt ist, enthält die Flüssigkeit neutrales Fluorkalium. — Wird in kochendheissem Wasser aufgelöstes tantalsaures Kali mit Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss vermischt, so erhält man ein aus denselben Bestandtheilen in anderen Verhältnissen zusammengesetztes Salz. Es schiesst in kleinen, kurzen Nadeln an und ist, wie das andere, in Wasser schwer auflöslich. Keines dieser Salze enthält chemisch gebundenes Wasser und in verschlossenen Gefässen können sie in der Weissglühhitze ohne Zersetzung geschmolzen werden. Selbst durch Zusammenschmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali werden sie nicht zersetzt, sondern die Schwefelsäure entweicht, und das geschmolzene Salz giebt dann, bei Behandlung mit wasserhaltiger Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure.

Titanfluorkalium entsteht, wenn Titanfluorwasserstoffsäure mit so viel kaustischem Kali vermischt wird, bis der Niederschlag beständig zu werden anfängt. Das Salz schiesst beim Erkalten in, der Borsäure ähnlichen, Schuppen an. Beim Trocknen wird es milchweiss und seidenglänzend. In Wasser ist es ohne alle Zersetzung wieder auflöslich. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, schmilzt im Weissglühen und verliert kein Fluortitan. Zweifach-schwefelsaures Kali zersetzt dasselbe beim Zusammenschmelzen theilweise, es verflüchtigt sich etwas Fluortitan, das Meiste aber bleibt zurück. Dieses Salz ist so zusammengesetzt, dass das Fluortitan doppelt so viel Fluor als das Fluorkalium enthält.

Fluor giebt keine entsprechende Verbindung mit Chrom und Kalium, wenigstens konnte bis jetzt keine hervorgebracht werden; dagegen giebt es aber ähnliche Verbindungen mit Selen, Antimon, Phosphor, Arsenik, die aber bis jetzt nicht näher untersucht worden sind. Auch hat man keine Verbin-

dungen von Fluor mit Chlor oder Jod und Kalium hervorbringen können.

Cyankalium (blausaures Kali), K·Cy. Es bildet sich, wenn thierische Stoffe mit Pottasche geglüht werden; auf diese Weise würde man es aber ganz unrein erhalten. Am vortheilhaftesten bereitet man es aus dem käuflichen Kaliumeisencyanür. Nachdem man dieses Salz durch Erhitzen vom Krystallwasser befreit hat, bringt man es in eine Retorte von Porzellan oder Eisen, und erhitzt es darin bis zum Weissglühen, so lange als sich noch Stickgas entwickelt. Hierbei wird das Eisencyanür zersetzt und das Cyankalium bleibt mit Kohleneisen gemengt zurück. Bei sehr strenger Weissglühhitze fängt auch das Cyankalium an, Stickgas zu entwickeln, und lässt Kohlenkalium zurück. Wenn diess der Fall war, entwickelt der erkaltete Rückstand beim Uebergiessen mit Wasser Wasserstoffgas. Bei dieser Operation setzt sich das Kohleneisen auf die innere Fläche der Retorte ab, das Cyankalium aber bleibt geschmolzen in der Mitte und krystallisirt beim langsamen Erkalten der Retorte in Würfeln, so, dass man, nach Geiger's Versuchen, $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des angewandten Salzes an Cyankalium ohne weiteren Reinigungsprozess ganz rein erhalten kann. Man kann sogar das geschmolzene Salz von dem in das Kohleneisen eingesogenen abgiessen. Im Uebrigen trennt man es von letzterem, indem man es in der geringsten nothwendigen Menge Wasser auflöst, und diese Auflösung über Schwefelsäure im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, wodurch man es in Gestalt einer krystallinischen Masse erhält. Nach Geiger's Bemerkung bildet sich, wenn man die Lösung von Cyankalium nicht bald vom Kohleneisen abfiltrirt, von Neuem eine Portion Kaliumeisencyanür. — Das Cyankalium hat einen scharfen, etwas alkalischen und bitteren Geschmack, mit einem starken Nachgeschmack nach Cyanwasserstoffsäure. Es reagirt alkalisch und riecht nach Cyanwasserstoffsäure. Aus seiner Auflösung in Wasser krystallisirt es in Octaëdern, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Unter schwachem Zerknistern schmelzen diese Krystalle leicht zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten in Würfeln krystallisirt. Wenn die Luft zur schmelzenden Masse Zutritt hat, so oxydirt sich ein Theil, jedoch nur langsam. In offener Luft zerfliesst es und muss daher sehr wohl vor Feuchtigkeit

verwahrt werden. In aufgelöstem oder selbst nur feuchtem Zustande wird es von der Kohlensäure der Luft zersetzt, entwickelt Cyanwasserstoffsäure und verwandelt sich zuletzt in kohlensaures Kali. Wird die Auflösung in einem Destillationsgefässe, wo sie nicht mehr dem Luftzutritt ausgesetzt ist, gekocht, so wird es ebenfalls zersetzt, aber auf andere Art. Es bildet sich dann Ameisensäure und Ammoniak, von denen letzteres mit dem Wasser übergeht, während die Ameisensäure mit dem Kali verbunden bleibt. Destillirt man auf diese Weise die Lösung einige Male bis fast zur Trockne ab, so wird das Cyankalium vollständig zersetzt, und es bleibt ameisensaures Kali und Kalihydrat zurück. Aus seiner gesättigten Auflösung in Wasser kann das Cyankalium durch Alkohol niedergeschlagen werden. Alkohol von 94 Proc. löst im Kochen kaum $\frac{1}{100}$, Alkohol von 78 Proc. etwas mehr, worauf die Löslichkeit mit dem Wassergehalt des Alkohols zunimmt. — Man hat angefangen, das Cyankalium als Arzneimittel anzuwenden.

Schwefelcyankalium (schwefelblausaures Kali) $K\ddot{C}y$. Es bildet sich, wenn man Kaliumeisencyanür mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel mischt und in einem gläsernen Kolben erhitzt, bis dass die Masse vollkommen schmilzt. Der Schwefel verbindet sich dann mit den Cyanmetallen zu Schwefelcyanüren. In der Hitze aber, die erforderlich ist, um die Verbindung zu vollenden, fängt schon das Schwefelcyaneisen an, sich zu zerlegen, es wird Schwefeleisen gebildet, und Schwefelkohlenstoff mit Stickgas entbunden. Die geschmolzene Masse wird vom Schwefeleisen schwarz. Die Verbindung des Schwefels mit den Cyanmetallen fängt schon bei einer Temperatur an, die den Schmelzpunkt des Schwefels unbedeutend übersteigt; zu ihrer Vollendung aber muss die ganze Mischung völlig schmelzen *). Bei einer zu hohen Temperatur wird das Schwefelcyaneisen ganz zerlegt, was vermieden werden sollte,

*) Wenn die Bildung unvollständig ist, so erhält man durch Auflösung in Wasser eine Flüssigkeit, welche Eisensalze mit der nämlichen Farbe fällt, wie die Galläpfelsäure. In verdünnten Auflösungen wird die Farbe röthlich braun, in mehr concentrirten aber schwarz. Ein Gemenge von Cyaneisenkalium mit Schwefelcyankalium giebt auch eine ähnliche Flüssigkeit, hier ist also gar keine Galläpfelsäure mit im Spiel.

weil man nachher das Eisensalz durch kohlensaures Kali zersetzen kann, und dadurch eine grössere Ausbeute bekommt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst und filtrirt. Der schwarze Rückstand auf dem Filter ist höchstes Schwefeleisen. Die Flüssigkeit wird durch Oxydation des Eisens bald roth. Man mischt sie mit kohlensaurem Kali und filtrirt sie. Die Auflösung wird eingetrocknet und der Rückstand in Alkohol aufgelöst, welcher das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali nicht auflöst. Diese Auflösung wird abgedampft und nachher in trockener Luft sich selbst überlassen, wo dann das Salz nach und nach anschiesst.

Nach Duflos kann man dieses Salz auch auf nassem Wege bereiten, wenn eine Lösung von Quecksilbercyanid mit einer Lösung von Dreifach-Schwefelkalium vermischt wird, so lange als noch Schwefelquecksilber niederfällt. Das Quecksilber verbindet sich dabei mit einem der Schwefelatome und scheidet sich aus, während das Cyan mit den beiden anderen Atomen mit Kalium verbunden bleibt. Diese Bereitungsmethode hat mehr in theoretischer als ökonomischer Hinsicht Interesse, so wie auch die schon früher von Wöhler gemachte Beobachtung, dass sich Schwefelcyankalium bildet, wenn man Cyangas in ein aufgelöstes Schwefelkalium leitet, oder dasselbe im Gase glüht, wobei das Zweifach-Schwefelkalium gerade in Schwefelcyankalium verwandelt, aber bei den höheren Schwefelungsstufen Schwefel abgeschieden wird. Dagegen bildet sich, nach Duflos, das Salz nicht, wenn man Berliner Blau mit einer Lösung von Hepar zersetzt. Hierbei entsteht nur Kaliumeisencyanür.

Das krystallisirte Schwefelcyankalium hat im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit Salpeter. Es ist im Wasser sehr auflöslich und zieht es sogar aus der Luft an, wenn diese feucht ist. Es hat einen kühlenden, dem des Salpeters ähnlichen, salzigen Geschmack. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man dieses Salz in Gefässen, die vor Zutritt der Luft verwahrt sind, so schmilzt es zur klaren Flüssigkeit, kann geglüht werden, ohne sich zu zersetzen, und wird durch Abkühlung wieder fest, krystallinisch und undurchsichtig. Beim Zutritt der Luft wird es zerlegt, und wenn diese feucht oder wenn das Salz nicht ausgetrocknet ist, wird der Kohlenstoff oxydirt, es entbindet sich kohlen-

saures Ammoniak und es wird Schwefelkalium gebildet. Wird es nachher in Wasser aufgelöst, so schmeckt und reagirt es hepatisch. In einer grossen Menge Wasser aufgelöst, zersetzt es sich mit der Zeit auf Kosten der Luft. Das Schwefelcyankalium ist so zusammengesetzt, dass das Kalium, wenn es oxydirt wird, mit dem ebenfalls zur Säure oxydirten Stickstoff neutralen Salpeter, mit dem Kohlenstoff zweifach-kohlensaures Kali, und mit dem Schwefel zweifach-schwefelsaures Kali bilden würde.

Ueberschwefelcyankalium. Diese Verbindung wird, nach Wöhler's Versuchen, erhalten, wenn man die im Bd. II. pag. 233 als Schwefelcyan, und den pag. 238 als Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure beschriebenen gelben Körper mit einer Auflösung von Kalihydrat übergiesst. Diese Substanzen nehmen dabei aus der Flüssigkeit Kalium auf, indem sie sich dunkler färben, aber nicht auflösen, und verwandeln sich in Ueberschwefelcyankalium. Man giesst die Flüssigkeit ab und spült das Alkali von dem Unaufgelösten mit Alkohol ab. Wenn es nun mit reinem Wasser übergossen wird, ändert es seine Farbe in's Rubinrothe um, löst sich im Wasser auf und bildet eine braunrothe Flüssigkeit, die völlig neutral ist. Nach dem Abdampfen bleibt eine nicht krystallinische, rothbraune Masse zurück, welche beim völligen Austrocknen Risse bekommt. Von reinem Wasser wird sie unverändert wieder aufgenommen, löst sich aber nicht in alkalischem Wasser auf. Wird die trockene Verbindung bei Ausschliessung der Luft erhitzt, so wird sie so zerlegt, dass sich Schwefel sublimirt und Schwefelcyankalium in geschmolzenem Zustande zurückbleibt. Das Ueberschwefelcyankalium wird durch Säuren zerlegt, und Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure daraus niedergeschlagen. Es giebt mit Eisenoxydauflösungen keine rothe Farbe und schlägt Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze mit gelber Farbe nieder.

Selencyankalium wird gebildet, wenn Cyaneisenkalium in einer Retorte mit Selen geschmolzen wird. Es entwickeln sich Stickgas und Selenkohlenstoff, und in der Retorte bleibt Seneisen und Selencyankalium zurück. In Wasser aufgelöst und zur Syrupconsistenz abgedampft, schiesst das Salz in Krystallen an, die vollkommen denen von Schwefelcyankalium gleichen und die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Bei

Ausschluss der Luft kann das Salz in der Glühhitze geschmolzen werden. Seine Auflösung wird von Säuren mit rother Farbe gefällt und der Niederschlag sieht wie Selen aus. Einen ähnlichen Niederschlag geben auch alle Salze mit schwächeren Basen. Was dieser Niederschlag ist und was dabei aus dem Cyan wird, ist noch nicht untersucht.

Tellurcyankalium wird durch Schmelzen von Tellur mit Cyankalium erhalten, wobei beide zusammengehen und eine homogene Masse bilden. Diese wird jedoch vom Wasser zersetzt, welches Cyankalium auflöst und pulverförmiges Tellur abscheidet.

B. Sauerstoffsalze von Kalium.

Schwefelsaures Kali. 1. *Neutrales*, $\dot{K}\ddot{S}$. Es wird besonders bei der Fabrikation der Salpetersäure und der englischen Schwefelsäure als Nebenprodukt gewonnen. Es krystallisirt in geschobenen 4seitigen Prismen oder in doppelt 6seitigen Pyramiden, und zeigt öfters, wenn die Krystallisation während allmähliger Abdampfung bei gelinder Wärme stattfindet, eine Lichterscheinung, in blassgelben, leuchtenden Funken, welche von den sich bildenden Krystallkörnern auf dem Boden der Auflösung auszugehen scheinen. Die Krystalle sind klar, hart, in der Luft unveränderlich, enthalten kein Krystallwasser, verknistern im Feuer und schmelzen erst bei einer sehr hohen Temperatur zu einer, während des Erkaltens so dicht springenden Masse, dass sie ihren Zusammenhang verliert. 100 Theile Wasser lösen von diesem Salz bei 0° Temperatur 8,36 Th. auf, und für jeden darüber steigenden Temperatur-Grad vermag das Wasser noch 0,1741 Th. aufzulösen. Es ist in Alkohol unauflöslich.

2. *Zweifach-schwefelsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{S}^2$, erhält man, wenn man das neutrale mit seinem halben Gewichte Schwefelsäure übergiesst und damit im Platintiegel erhitzt, bis bei anfangendem Glühen keine Schwefelsäure mehr weggeht. Es schiesst nach dem Auflösen und Abdampfen in Prismen an. Es schmeckt sauer und fast beissend, schmilzt leicht, wird flüssig wie Oel, und verliert seinen Ueberschuss an Säure durch starkes Glühen. Es verwittert an der Luft schwach auf seiner Oberfläche. Es ist in zwei Theilen kalten, und in weniger als einem Theile kochenden Wassers auflöslich. Alkohol fällt aus seiner Auflösung

lösung neutrales Salz. Man braucht es vorzüglich zur Bereitung der Essig- und Ameisensäure, so wie zur Analyse mancher Mineralien, besonders solcher, welche Tantal oder Wolfram enthalten.

Löst man, nach der Angabe von Phillips, das nach der Bereitung der Salpetersäure zurückbleibende saure Salz in einer kleinen Menge Wasser auf, so erhält man zuweilen beim Erkalten der Flüssigkeit ein feinstrahlig krystallisirtes Salz, welches eine Verbindung von neutralem schwefelsauren Kali mit halb so viel wasserhaltiger Schwefelsäure, als zur Bildung des zweifach-sauren Salzes nöthig wäre, sein soll. Es ist eine Art Doppelsalz, in welchem das Kali und das Wasser die Basis ausmachen, und zwar in solchen Proportionen, dass das Alkali doppelt so viel Sauerstoff als das Wasser enthält. Es besteht aus 52,45 Schwefelsäure, 42,8 Kali und 4,75 Wasser. Beim Schmelzen wird es zersetzt, und beim Wiederauflösen der Masse giebt sie nur neutrales und zweifach-schwefelsaures Salz.

Unterschwefelsaures Kali, $\dot{K}\ddot{S}$. Es wird erhalten, wenn unterschwefelsaure Baryterde mit schwefelsaurem Kali, oder wenn unterschwefelsaures Manganoxydul mit Kalihydrat gefällt und die Auflösung abgedampft wird, wobei das eingemengte, schwerer auflösliche schwefelsaure Kali durch Krystallisation getrennt wird. Das Salz wird durch weitere Concentration in Krystallen erhalten. Bei $+16^{0}$ löst es sich in 16,5 Th. Wasser auf, aber bei $+100^{0}$ braucht es nur 1,58 Th. Wasser zur Auflösung. Es hat einen bitteren Geschmack und ist völlig luftbeständig. Es enthält kein Wasser.

Schwefligsaures Kali, $\dot{K}\dot{S}$. Es wird gebildet, wenn man schwefligsaures Gas durch eine Kalilauge bis zur Sättigung durchleitet. Man kann sich hierzu des kohlensauren Kalis bedienen. Es krystallisirt in Blättern oder Nadeln, verknistert in der Hitze, und verwittert in der Luft, indem es Sauerstoff aufnimmt. Es löst sich in gleichen Theilen kaltem Wasser auf. Die schweflige Säure bildet mit Kali zwei Salze, von welchen das eine zweifach-schwefligsaures Kali genannt werden könnte, und leichter krystallisirt als das andere. Sie werden von den Schriftstellern gewöhnlich mit einander verwechselt.

Unterschwefligsaures Kali, K̈S̈. Es wird erhalten, wenn man das vorhergehende neutrale Salz mit mehr Schwefel digerirt, oder schweflige Säure mit Schwefelkalium bis zum Verschwinden der Farbe vermischt. Es ist im Wasser sehr leicht auflöslich, löst sich aber nicht in Alkohol. Es kann, durch Abdampfen in einer Retorte bis zur Consistenz von dünnem Syrup, in Krystallform erhalten werden. Es bildet sich auch, wenn eine Auflösung von Hepar in der Luft gelassen wird, bis die Farbe verschwunden ist. Die Auflösung geht nachher in schwefligsaures, und endlich in schwefelsaures Kali über. Digerirt man, um dieses Salz zu bereiten, zweifach-schwefligsaures Kali mit Schwefel, so wird schwefligsaures Gas entbunden. Löst man Schwefelkalium bis zur Sättigung in Alkohol auf und lässt die Auflösung in einer nicht verschlossenen Flasche stehen, so krystallisirt das Salz recht schön, in dem Maasse, als es sich bildet, und das anhängende Schwefelkalium kann mit Alkohol abgewaschen werden.

Salpetersaures Kali (Salpeter, *Nitrum prismaticum*), K̈N̈. Dieses merkwürdige, schon den Alten bekannte Salz erhielt man anfangs bloss durch Auswitterung des Erdbodens in Aegypten, Indien, in einigen Gegenden des südlichen Europas und in Amerika. Späterhin hat man es in allen Ländern künstlich bereiten gelernt, und die vegetabilische Analyse hat es auch in mehreren Pflanzen, z. B. im Boratsch (*Borago offic.*), im Dill (*Anethum graveolens*) u. m. a. entdeckt. In Frankreich, Spanien und Ostindien kommt Salpeter in secundärem Kalkstein vor, aus welchem er mit Vortheil ausgelaugt wird; man behauptet, dass er in dem ausgelaugten Steine nach einigen Jahren wieder gebildet werde, so dass er zu wiederholten Malen Salpeter geben könne. John Davy, welcher den Salpeterstein auf Ceylon untersucht hat, scheint zu glauben, die Salpetersäure werde zusammengesetzt aus den Bestandtheilen der Luft in einer feuchten, porösen Gebirgsart, welche aus einem mit Feldspath gemengten kohlensauren Kalk besteht, und worin man von $2\frac{1}{2}$ bis 8 Proc. ihres Gewichtes Salpeter findet. Er fand in dieser Gebirgsart eine geringe Spur von thierischer Materie, glaubt aber nicht, dass diese ursprünglich den Salpeter gebildet habe, der sich überdiess nur auf der Oberfläche findet, wo die Luft in die Gebirgsart eindringen könne. Gegen diese Vermuthung streiten jedoch

alle hinsichtlich der künstlichen Salpeter-Erzeugung angestellten Versuche, welche in dem Resultate übereinstimmen, dass nicht der Stickstoff der Luft Salpetersäure erzeugt, sondern dass hierzu stickstoffhaltige organische Stoffe erforderlich sind. Wenn in den von John Davy besuchten Salpetergrotten sich das Salz nur auf der Oberfläche findet, so kann diess davon eine Folge sein, dass die Gebirgsart, während salpetersaure Salze mit der Länge der Zeit durch die darin eingeschlossenen organischen Materien weit in ihrer Masse gebildet wurden, allmählig auf der Oberfläche in Berührung mit der Luft austrocknet, wobei die Flüssigkeiten aus dem Innern nach und nach durch die Haarröhrchenkraft nach Aussen geführt werden, und den Salpeter, welchen sie mit sich führen, auf oder in der Nähe der Oberfläche zurücklassen. Die künstliche Erzeugung des Salpeters geschieht gewöhnlich auf Kosten thierischer Stoffe, die, mit Asche und kalkhaltiger Erde vermengt, der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Die meisten Stoffe thierischen Ursprungs enthalten Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, nebst etwas Schwefel und Phosphor. Wenn sie im verschlossenen Raume oder in Haufen zusammengebracht faulen, so vereinigen sich die brennbaren Körper wechselseitig, und der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoffe Ammoniak; hat aber die Luft einen beschränkten Zutritt, so oxydiren sich jene einfachen Stoffe zu Kohlensäure, Wasser u. s. w., und der Stickstoff giebt Salpetersäure, die sich dann mit dem Alkali und den Erden zu salpetersauren Salzen verbindet, durch welche die Säure zurückgehalten wird. Die Stätten, worauf man Salpeter erzeugen will, überbaut man mit einem Dache, um den Regen abzuhalten, welcher sonst den gebildeten Salpeter wegspülen würde.

Man nennt dergleichen Gebäude Salpeterhütten. Unter das Dach legt man lockere Erde, die mit vegetabilischen und animalischen Abgängen durchmengt und mit Asche und Kalk oder Mergel versetzt, zuweilen auch mit Reisholz durchflochten wird, welches die Masse porös erhält. Uebrigens schüttet man das Gemenge in niedrigen Haufen oder Reihen auf, die man entweder fleissig umschaufelt, oder mit kleinen Löchern durchbohrt, um der Luft mehr Zutritt zu verschaffen. Von Zeit zu Zeit muss man es mit Urin übergiessen, der an Stickstoff reicher als alle anderen thierischen Körper ist. Nach

Verlauf von 2 bis 3 Jahren ist der Stickstoff in Salpetersäure verwandelt und der Salpeter gebildet. Man findet diess durch eine kleine Probe, die man auslaugt und zum Krystallisiren abdampft. Wenn die Salpetererde recht gut zum Sieden ist, so giebt sie 8 Loth Salpeter auf jeden Cubikfuss Erde. Man will bemerkt haben, dass bei dieser Gelegenheit mehr salpetersaures Kali gewonnen werde, als das vorher in der Erde enthaltene Kali geben könnte; eine Beobachtung, welche, bevor man darauf Schlüsse hinsichtlich der Erzeugung der Alkalien bauen dürfte, sorgfältiger geprüft werden müsste.

Die erhaltene Salpetererde wird mit siedendem Wasser ausgelaugt, und dieses Wasser mehrere Male auf frische Erde gegossen, bis es einen gewissen Grad von Salpetergehalt angenommen hat. Dieses Wasser enthält nun vorzüglich Salpeter, salpetersaure Kalkerde, salpetersaure Talkerde, Kochsalz und einen braunfärbenden Extraktivstoff. Die salpetersauren Erdsalze können nicht krystallisiren; man braucht daher nur eine Lauge von Holzasche so lange zuzusetzen, als noch Erde ausgeschieden wird, oder auch die Salpetererde vor dem Auslaugen hinlänglich mit Asche zu mengen, um die Erden abzusondern und alle Salpetersäure mit dem Kali der Asche zu verbinden. Die braune Lösung wird hierauf abgedampft, und die Rinde von Kochsalz, die sich ansetzt, abgezogen. Die eingekochte Lauge lässt man erkalten, wobei dann das salpetersaure Kali in gelblichbraunen prismatischen Krystallen anschiesst, die man rohen Salpeter nennt. Die rückständige Lauge giebt nach fernerer Abdampfung noch mehr Salpeter.

Der rohe Salpeter ist von Kochsalz und gelbgefärbtem Extrakt verunreinigt. Dieses Kochsalz ist die schlimmste und hartnäckigste Unreinigkeit des Salpeters, und rührt von den angewandten thierischen Flüssigkeiten her, welche dieses Salz immer in Menge enthalten. Die Reinigung des rohen Salpeters geschieht auf die Weise, dass man ihn erst zur Zerstörung des Extraktivstoffs bei gelinder Hitze schmilzt, dann in kochendem Wasser von Neuem auflöst, filtrirt und beim Erkalten anschiessen lässt. Wiederholt man die Auflösung noch einmal, so wird der Salpeter um so viel reiner. Er wird dann geläuterter Salpeter genannt.

In Frankreich reinigt man ihn so, dass man rohen Salpeter in Haufen über einander legt, und mit der, nach dem Läutern

des Salpeters übrigbleibenden Mutterlauge auswäscht, die man nach und nach in kleinen Gaben darüber giesst. Diese Lauge ist schon mit Salpeter gesättigt und löst nichts mehr davon auf, sondern zieht statt dessen die fremden Salze aus. Der auf diese Weise gewaschene Salpeter wird nun in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit $\frac{1}{2000}$ (vom Gewichte des Salpeters) aufgelöstem Tischlerleim abgeklärt, die geklärte Flüssigkeit hierauf in einer freistehenden flachen kupfernen Pfanne abgekühlt, und gegen das Ende hin beständig umgerührt, so dass der Salpeter in kleinen Körnern zu Boden fällt, die man in besondere Gefässe ausschöpft, abtropfen lässt, dann nach und nach mit einzelnen kleinen Portionen reinen Wassers übergiesst, bis die Mutterlauge ausgewaschen ist, und endlich trocknet. Die rückständige Mutterlauge wird, da sie noch viel Salpeter enthält, der Lösung des noch ungeläuterten Salpeters wieder zugesetzt.

Nach den in Schweden gegebenen Vorschriften zum Salpetersieden wird die Salpeterlauge so lange gesotten, bis sich eine Salzkruste zeigt und eine genommene Probe krystallisirt. Die Salzkruste, die aus Kochsalz besteht, wird abgezogen und weggeschafft. Wenn die Lauge zum Krystallisiren gänzlich concentrirt ist, wird sie filtrirt und mit $\frac{1}{48}$ Wasser gemengt, wodurch das Kochsalz, wovon die kochendheisse Lauge mehr aufgelöst enthält, als sie beim Erkalten an sich behalten kann, hinlängliches Wasser bekommt, um in der Lauge zurückzubleiben und nicht mit dem Salpeter zu krystallisiren. Wenn die Lauge so weit abgekühlt ist, dass sie anschiessen will, rührt man sie beständig um, so dass sie durch die Schnelligkeit der Bewegung verhindert wird, in grossen Krystallen anzuschiessen und vielmehr nur kleine feine Salzkörnchen bildet. Sobald kein Salzpulver mehr gebildet wird, giesst man das Klare ab, und thut das Salzpulver in einen Sack von grober Leinwand, den man zum Abtropfen des Wassers aufhängt. Man lässt dabei reines Wasser tropfenweise durch einen Trichter mitten in den Sack einfallen, wodurch die braune Mutterlauge allmählig nach unten gedrängt wird, so dass das, was zuletzt abtropft, fast ganz farblos ist. Man drückt nachher den Sack gegen eine geneigte Ebene, um die Lauge noch mehr auszupressen, die in einem untergesetzten Gefässe aufgefangen wird, worauf man das Salz herausnimmt und trocknet.

Später hat man diesen Sack verlassen und wäscht nach der französischen Methode den Salpeter in hölzernen Gefässen aus. Das trockne Salz wird in einen Topf von Gusseisen eingelegt und bis zum Schmelzen erhitzt; wenn das Aufschäumen vorüber ist, wird die geschmolzene Masse in Formen von Eisenplatten gegossen, welche 10 bis 20 Pfund halten, und worin man die Masse fest werden lässt. Diese Methode ist desshalb vortheilhaft, weil theils der Transport erleichtert wird, indem der Salpeter nunmehr einen geringeren Raum einnimmt, auch kein Verlust beim Transporte möglich ist, theils der geschmolzene Salpeter den Stempel der Reinheit an sich trägt und die Güte desselben nicht erst besonders untersucht zu werden braucht. Der reine Salpeter ist nämlich im Bruche strahlig, und zwar gewöhnlich grobstrahlig. Eine Beimengung von $\frac{1}{4}$ Pfund Kochsalz zu 20 Pfund Salpeter macht diesen schon weniger grobstrahlig; ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ Pfund bildet in der Mitte des Salpeters einen Streifen, der nicht strahlig ist, und bei einer Beimischung von $\frac{2}{3}$ Pfund Kochsalz ist derselbe nur an den Kanten noch von strahligem Bruche. Wird noch mehr Kochsalz zugesetzt, so verschwindet das Strahlige des Bruches gänzlich *). Was diese Methode

*) In Schweden, wo jeder Grundeigenthümer die Verpflichtung hat, dem Staate ein bestimmtes Quantum Salpeter von untadelhafter Güte zu zinsen, ist es von Wichtigkeit, eine Probe zu haben, wodurch sowohl der Zinspflichtige, als auch der Einnehmer zugleich von der Güte der Waare sich überzeugen kann, und das Schmelzen des Salpeters ist, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, von vielem Nutzen. Früherhin warf man den Salpeter auf einen Haufen glühender Kohlen und schloss aus seinem Prasseln auf seine Unreinheit; dabei setzte aber oft der Einnehmer zu seinem Vortheile und zum Nachtheile des Zinsenden den Gehalt des reinen Salpeters in dem gelieferten niedriger an. Jetzt hingegen wird der Einnehmer angehalten, den strahligen Salpeter anzunehmen, und wer den Salpeter so unrein liefert, dass er nach dem Schmelzen keinen strahligen Bruch hat, muss sich bei der willkürlichen Taxe des Einnehmers beruhigen und soviel unreinen Salpeter abliefern, als der vorgeschriebenen Menge annehmlichen Salpeters entsprechend ist. Der ungeschmolzene Salpeter wird vom Einnehmer auf die Weise geprüft, dass er eine kleine Probe davon in eisernen Giesskellen schmilzt und in kleine Blechkästchen ausgiesst, so dass der Kuchen nach dem Festwerden wenigstens 1 Zoll Dicke hat. Dieses Probiren geht ziemlich schnell von Statten, und man kann mit Bequemlichkeit 3 Giesskellen auf einmal in Gebrauch nehmen

betrifft, den Salpeter zu schmelzen und in Kuchen aufzubewahren, so hat dieselbe, ungeachtet der erwähnten Vortheile, Uebelstände, welche ihre allgemeine Anwendung nicht zulassen, und wesshalb sie nur eine in der Geschwindigkeit ausführbare Prüfungsmethode mit kleinen Mengen bleibt. 1) Wird die Zusammensetzung des Salpeters verändert durch zu starke Hitze beim Schmelzen, durch zufällig hineingefallene Kohle und durch den färbenden organischen Stoff, welchen er enthält, der, in der ganzen Masse des Salpeters verbreitet und allmählig mit demselben erhitzt, eine Menge salpetrigsaures Kali erzeugt. Es würde unbedeutend sein, wenn diese Stoffe diejenige Portion Salpeter, welche sie zersetzen können, in kohlensaures Kali verwandelten, aber das salpetrigsaure Kali schiesst mit dem salpetersauren an und verringert seine Anwendbarkeit für viele Zwecke; so z. B. wenn sich die Apotheker des geschmolzenen Salpeters zur Bereitung kühlender Pulver bedienen, die aus einem Gemenge von Salpeter mit saurem oxalsauren oder weinsauren Kali bestehen, so riecht dasselbe beim Zusammenreiben nach salpetriger Säure, und das Präparat ist untauglich. 2) Löst sich das geschmolzene Salz ganz schwer im Wasser auf, und muss bei seiner Anwendung zu Pulver, zur Scheidewasser-Bereitung etc. einem langsamen und schwierigen Pulvern unterworfen werden, welches in dem Grade, als es Arbeit und Zeitaufwand kostet, den Werth der Waare verringert.

Der Salpeter krystallisirt, wenn er aus kleinen Auflösungen, d. h. von einem bis zu 400 Quart Raum, anschiesst, in langen, unregelmässigen, prismatischen, gestreiften Krystallen. Schiesst er dagegen aus Auflösungen von 3- bis 4000 Quart Volumen an, deren Abkühlung sehr langsam vor sich geht, so bildet er grosse sechsseitige Prismen, mit zwei breiteren Flächen und mit zweiflächiger Zuspitzung, inwendig gewöhnlich mit longitudinalen Höhlungen versehen. Diese Krystalle sind für schnelle Temperaturwechsel so empfindlich, dass, wenn

---

und 30 Proben in der Stunde machen. — Diese Art, den Salpeter zu behandeln, ist vor nicht langer Zeit vom Oberdirektor Gustav Schwartz erfunden und nachher von der Regierung zur Nachahmung bekannt gemacht worden, jedoch ohne die Zinspflichtigen gegen ihren Willen zur Ablieferung geschmolzenen Salpeters zu nöthigen.

man sie in die Hand nimmt, sie gewöhnlich an einer oder mehreren Stellen mit Knistern abspringen. Die Salpeterkrystalle, sie mögen nun grösser oder kleiner sein, enthalten eine Menge longitudinaler Zwischenräume eingeschlossen, welche Mutterlauge enthalten, die sie durch Haarröhrchenkraft behalten, und wesshalb die Krystalle, ungeachtet das Salz an sich rein ist, gleichwohl eine Portion unreiner Mutterlauge enthalten. Gerade aus diesem Grunde giebt die gestörte körnige Krystallisation ein um so viel vortheilhafteres Resultat. Auch geschieht es in Folge dieser eingeschlossenen Mutterlauge, dass krystallisirter Salpeter, der nicht durch Erwärmung getrocknet worden war, wenn er, selbst nach langer Aufbewahrung, im Mörser zerrieben wird, zusammenklebt und feucht scheint, weil diese Mutterlauge hervorkommt, sobald die Höhlungen geöffnet werden. Wenn man dann die zerriebene Masse trocknet, so hört diess auf, und das Salz kann dann zu Pulver zerrieben werden. Die Salpeterkrystalle sind in der Luft unveränderlich. Der Salpeter schmilzt vor dem Glühen und fliesst leicht. Bei einer höheren Temperatur giebt er Sauerstoffgas und wird theilweise in salpetrigsaures Kali verwandelt. Er hat einen scharfen, kühlenden und bitteren Geschmack. In Wasser ist er leicht auflöslich. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen, nach Gay-Lussac's Versuchen, 13,3 Th., von 18° 29 Th., von 45° 74,6 Th., und von 97° 236 Th. Salpeter auf.

Wenn der Salpeter mit Kochsalz gemengt ist, so löst er sich in grösserer Menge auf; ich habe aber bereits (Th. I. S. 419) erwähnt, dass diess daher rührt, dass ein Theil des Salpeters zerlegt und in salpetersaures Natron umgewandelt wird, indem sich zugleich Chlorkalium bildet. Man hat behauptet, dass der Salpeter beim Abdampfen seiner Auflösungen sich verflüchtige; diess rührt aber wohl von einem beim Läutern durch unbekannte Ursachen veranlassten Verluste her, wenigstens ist es nicht durch zuverlässige Versuche erwiesen. So viel ist gewiss, dass beim Destilliren einer Salpeterauflösung kein Salpeter mit den Wasserdämpfen in die Vorlage mit übergeht. Der Salpeter ist in Alkohol von 0,833 sehr wenig auflöslich, in wasserfreiem Alkohol ist er aber ganz unauflöslich.

Mengt man Salpeter mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Holzkohle, und berührt das Gemenge mit einem glühenden Körper, so

brennt es mit Heftigkeit ab; die Kohle wird auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt, kohlensaures Gas und Stickgas entwickelt und kohlensaures Kali zurückgelassen. Der Wärmestoff, welchen die Salpetersäure enthielt, wird dabei frei und erregt eine Hitze, die sich völlig mit der vergleichen lässt, wenn Kohle in Sauerstoffgas brennt.

Wenn man 3 Theile Salpeter mit 2 Theilen trockener Pottasche und 1 Th. Schwefel mengt, so erhält man ein Pulver, das beim langsamen Erhitzen bis zum Schmelzen in einem Augenblicke mit einem betäubenden Knalle abbrennt, und daher den Namen Knallpulver erhalten hat. Die Pottasche, welche mit dem Schwefel zu Schwefelkalium zusammenschmilzt, bewirkt, dass die ganze Masse sich flüssig durchmengen kann, wodurch die Zersetzung in demselben Augenblicke auf allen Punkten zugleich geschieht. Der Knall entsteht durch die schnelle Entwickelung des Stickstoffs in Gasgestalt. — Wenn man 3 Th. feingeriebenen Salpeter mit 1 Th. Schwefel und 1 Th. trockenen Sägespänen zusammenmengt, und mit diesem Pulver eine kleine Silbermünze in eine Wallnussschale hineindrückt, und dasselbe dann anzündet, so brennt es mit solcher Heftigkeit ab, dass die Münze schmilzt, ehe die äussere Nussschale verbrennt. Das Metall wird dabei geschwefelt, was dessen Leichtschmelzbarkeit vermehrt. Man pflegt dieses Gemenge Baumé's Schnellfluss zu nennen. — Wickelt man 20 Gran feingeriebenen Salpeter mit 5 Gran Phosphor zusammen in ein Papier, und thut mit einem breiten und warmen Hammer einen heftigen Schlag darauf, so brennt die Masse mit einem ausserordentlichen Knalle ab.

Der grösste Theil vom gewonnenen Salpeter wird zur Bereitung des Schiesspulvers verbraucht. Dieses besteht aus Salpeter, Schwefel und Kohle, welche man in verschiedenen Ländern zu verschiedenem Gebrauche in verschiedenen Verhältnissen zusammenmengt. Das gewöhnlichste Verhältniss ist 76 Th. Salpeter auf 15 Th. Kohle und 9 Th. Schwefel. Diese Stoffe werden gepulvert und zusammengemengt, entweder in einem Mörser von hartem Holze mittelst eines, mit Messing beschlagenen Stampfers, oder in hölzernen Tonnen, die sich um ihre Axe drehen, und in welche man ausser der Pulvermasse eine grosse Menge kleiner bronzener Kugeln einlegt,

welche beim Umdrehen des Cylinders die Masse pulvern und mengen. Dieses Pulvern erfordert mehrere Stunden Zeit. Die Masse wird nachher mit Wasser angefeuchtet und zusammengestampft. Hierauf wird sie gelinde getrocknet und durch ein Sieb gedrückt, wodurch sie körnig wird. Diese Körner können alsdann polirt werden, indem man sie in ein Fass bringt, dieses halb damit anfüllt, und es dann einige Zeit um seine Axe schwingt. Zuletzt wird das Pulver auf Platten getrocknet, welche bloss durch Wasserdämpfe erhitzt werden dürfen. Es giebt übrigens, was das Mechanische der Pulverbereitung betrifft, vielerlei verschiedene Methoden.

Der Schwefel macht das Pulver leichter entzündlich, die Kohle vermehrt die Stärke der Explosion, und die genaue Mengung macht, dass die ganze Masse augenblicklich abbrennt. Man würde von Kohle und Salpeter allein ein noch stärkeres Schiesspulver erhalten, das aber weniger sicher abbrennt. Beim Verbrennen des Schiesspulvers verbinden sich der Schwefel und die Kohle mit dem Sauerstoffe der im Salpeter enthaltenen Salpetersäure und bilden damit Schwefelsäure und Kohlensäure. Die Schwefelsäure und ein Theil der Kohlensäure bleiben in Verbindung mit dem Kali des Salpeters; der grösste Theil der Kohlensäure aber entweicht mit dem Stickstoff der Salpetersäure in Gasgestalt, und sie erweitern sich zu einem viele tausend Mal grössern Umfange, als sie im Schiesspulver einnehmen. Nach dem Abbrennen des Pulvers bleibt eine kohlige Masse von schwefelsaurem, kohlensaurem Kali und Schwefelkalium, mechanisch mit Kohle gemengt, zurück, die nicht zum Verbrennen gelangt ist.

Die Ursache der gewaltsamen Explosion des Schiesspulvers liegt in der plötzlichen Entwickelung des kohlensauren Gases und des Stickgases, die im Augenblicke der Entwickelung durch die Hitze des Verbrennens in's Glühen gerathen. Je lockerer das Pulver beisammen liegt, desto grösser ist seine Wirkung und desto vollkommener verbrennt es, und wenn man in einer gewöhnlichen Flinte einen kleinen leeren Raum zwischen dem Pulver und dem Pfropfen lässt, so kann das Gewehr leicht durch einen sehr mässigen Schuss zersprengt werden, theils weil alles Pulver verbrennt, theils durch die Ausdehnung der mit eingeschlossenen Luft. Stampft man aber den Schuss fest, so wird ein grosser Theil des

Pulvers unverbrannt herausgetrieben, was man oft sieht, wenn man eine Büchse über einem Schneefelde abfeuert.

Die Zusammensetzung des Schiesspulvers lässt sich leicht mit Sicherheit ausmitteln, und diese Untersuchung ist oft nöthig, besonders bei Anschaffung von Kriegsvorräthen. Man wiegt nämlich das Schiesspulver, pulvert es fein und weicht es in 7mal so viel warmen Wasser auf; das Unaufgelöste bringt man auf ein gewogenes Filtrum und wäscht es mit lauwarmen Wasser gut aus. Die gewaschene Masse wird dann mit dem Papier zusammen getrocknet und gewogen. Das Unaufgelöste besteht aus Kohle und Schwefel. Die durch's Filtrum gegangene Lösung und das Auswaschwasser enthalten den Salpeter, welcher zur trocknen Masse abgedampft und gewogen wird. Dieser ist fast immer von etwas Kochsalz verunreiniget, und je mehr er davon enthält, desto schlechter und schwächer ist das Schiesspulver, weil der wahre Salpetergehalt dadurch um so viel geringer wird. Man bestimmt diesen auf die Weise, dass man den Salpeter wieder auflöst und mit salpetersaurem Silber fällt. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht, ausgesüsst und in ganz strenger Hitze getrocknet, oder noch besser in einem kleinen gewogenen Glase geschmolzen. 100 Th. dieses getrockneten Niederschlages entsprechen 41 Th. krystallisirtem Kochsalze. — Die Trennung des Schwefels und der Kohle kann man auf zweierlei Weise bewerkstelligen: *a*) Gay-Lussac schreibt vor, den Schwefelgehalt folgendermaassen zu bestimmen: 1 Th. trocknes Schiesspulver wird genau mit 1 Th. kohlensaurem Kali, welches keine Schwefelsäure enthalten darf, gemengt, wozu nachher 1 Th. Salpeter und 4 Th. Kochsalz gemischt werden. Das Gemenge wird in einem Platintiegel dem Feuer ausgesetzt. Es verbrennt ganz ruhig und wird weiss. Man löst es in Wasser auf und schlägt die Schwefelsäure durch Barytsalz nieder. Um der Langsamkeit mit Fällung und Auswaschung und dergl. des schwefelsauren Baryts zu entgehen, wiegt man geglühtes Chlorbarium ab, und löst es in einer ebenfalls abgewogenen Menge Wasser auf. Man fällt dann die Flüssigkeit mit der Vorsicht, dass die Schwefelsäure abgeschieden wird, ohne dass ein Ueberschuss von Chlorbarium hinzukommt, was jedoch viel Vorsicht und ausgezeichnete Geduld erfordert, worauf die übrige unverbrauchte Auflösung

von Chlorbarium gewogen wird; hierdurch erfährt man, wie viel Chlorbarium verbraucht wurde, und berechnet danach den Gehalt des Schwefels. Es sind 26 Th. Chlorbarium erforderlich, um die Schwefelsäure auszufällen, welche von 4,02 Th. Schwefel gebildet wird.

b) Man bläst an ein Stück Barometerröhre zwei Kugeln dicht neben einander, und legt Kohle und Schwefel in die eine Kugel. Durch diese Röhre leitet man dann Wasserstoffgas, welches zuvor über Chlorcalcium gestrichen ist, und sobald durch das Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus den Kugeln ausgetrieben ist, erhitzt man die Kugel, worin das Gemenge liegt, sehr gelinde mit der Flamme einer Spirituslampe. Der Schwefel destillirt dann ab und wird von dem Wasserstoffgase in die leere Kugel geführt. Wenn kein Schwefel mehr übergeht, so lässt man die Kohle und den Schwefel in dem Wasserstoffgasstrome erkalten, schneidet die Röhre zwischen beiden Kugeln durch, wiegt den Schwefel und die Kohle zuerst mit den Gläsern, und dann diese gereinigt, worauf ihr Gewicht abgezogen wird. Man kann statt des Wasserstoffgases mit fast grösserer Sicherheit im Resultate Chlorgas anwenden; man erhält aber dann nur das Gewicht der Kohle, und die Operation ist viel unangenehmer anzustellen.

Salpetrigsaures Kali, $\dot{K}\ddot{N}$, wird erhalten, wenn basisches salpetrigsaures Bleioxyd durch kohlensaures Kali zersetzt wird, oder wenn Salpeter in einem Platin- oder Eisentiegel so lange geschmolzen wird, bis das Aufkochen von entwickeltem Sauerstoffgas bei der Temperatur, wo es angefangen hat, abzunehmen anfängt. Das Salz wird aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft. Dabei schiesst gewöhnlich zuerst unzersetztes salpetersaures Kali an, und hierauf, wenn die Flüssigkeit concentrirt wird, salpetrigsaures Kali. Es ist farblos, reagirt nicht alkalisch und wird an der Luft feucht. Ganz rein erhält man dieses Salz am besten durch Zersetzung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Chlorkalium. — Es hat eine ausgezeichnete Neigung, Doppelsalze zu bilden. Der Umstand, dass salpetrigsaures Kali, mit einer stärkeren Säure übergossen, Stickoxydgas entwickelt, veranlasste, dass man dieses Salz lange für eine Verbindung von Stickoxyd mit Kali hielt. Mitscherlich hat gezeigt, dass eine solche Verbindung noch nicht bekannt ist und nicht durch Glühen

von Salpeter in Destillationsgefässen gebildet wird. Nach seinen Versuchen geht hierbei zuerst Sauerstoffgas weg, und es bildet sich salpetrigsaures Kali, und wird dieses alsdann noch stärker erhitzt, so geht die salpetrige Säure weg und es bleibt Kali zurück.

Phosphorsaures Kali. 1. *Neutrales*, $\dot{K}\dddot{P}$. [a]phosphorsaures Kali. Wird Phosphorsäure mit Kali etwas übersättigt, alsdann Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, so dass die Auflösung schwach sauer reagirt, zur Trockne verdunstet und die Masse so lange sehr stark geglüht, als sich noch Salzsäure entwickelt, so bleibt dieses Salz zurück. Es zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus und bleibt grösstentheils als ein weisses Pulver ungelöst. In kochendem Wasser ist es etwas mehr löslich und behält dann seine Löslichkeit, so dass es sich selbst aus einer concentrirten Lösung nicht mehr absetzt. Die Angabe, dass es in Säuren löslich sei und daraus durch Alkali gefällt werde, hat sich bei meinen Versuchen damit nicht bestätigt, eben so wenig, dass es sich aus einer kochend gesättigten Lösung in Körnern abscheiden soll. So lange sich das Salz in ungelöstem Zustande befindet, hat es keinen Geschmack und reagirt nicht alkalisch. Das [b]phosphorsaure Kali wird erhalten, wenn Phosphorsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt wird, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, dieselbe dann zur Syrupsconsistenz abgedampft und erkalten gelassen wird, wobei das Salz in einer strahligen Krystallmasse anschiesst, die an der Luft feucht wird und in Alkohol unlöslich ist.

2. *Zweifach-phosphorsaures Kali*, $\dot{K}\dddot{P}^2$, ist leicht in grossen, regelmässigen Krystallen zu erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Es enthält 13,18 Proc. oder 2 Atome Wasser. Mehrere Verfasser erwähnen eines Salzes mit noch grösserem Ueberschuss an Säure, dessen Existenz jedoch nicht hinreichend erwiesen ist, und das nur eine Auflösung des vorhergehenden in flüssiger Phosphorsäure zu sein scheint, welche bekanntlich nicht eher als in der Glühhitze eingetrocknet werden kann.

3. *Basisches phosphorsaures Kali* wird erhalten, wenn eines dieser Salze mit Kalihydrat versetzt, und das überschüssige Alkali alsdann mit Alkohol weggenommen wird,

wobei sich das basische Salz in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit abscheidet. Es ist zerfliesslich und schmilzt nicht bei gelindem Glühen. Man hat behauptet, man könne durch Glühen ein unlösliches basisches Salz erhalten. Ich habe diess nicht so gefunden; das überschüssig zugesetzte Alkali war entweder als Kalihydrat oder als kohlensaures Kali vorhanden. Graham giebt an, dass ein basisches Salz erhalten werde, wenn man 2 Atomgewichte eines neutralen Salzes mit 1 Atomgewicht kohlensauren Kalis zusammenschmelze. Erst aus einer sehr concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in Nadeln. Trocken aufbewahrt, verändert es sich nicht in der Luft und zerfliesst nicht; aber in Auflösung zieht es Kohlensäure an.

Phosphorigsaures Kali, $\dot{K}\ddot{P}$, ist ein nicht krystallisirendes, zerfliessliches, in Alkohol unlösliches Salz.

Unterphosphorigsaures Kali, $\dot{K}\dot{P}$, erhält man, wenn Phosphor auf Kosten von Wasser durch Kochen mit Kalihydrat oxydirt wird. Das Salz wird nicht krystallisirt erhalten, sondern bildet eine in Alkohol lösliche, und an der Luft schneller als Chlorcalcium zerfliessliche Salzmasse. Es lässt sich wegen seiner Auflöslichkeit in Alkohol leicht von Einmengungen der vorhergehenden Salze trennen.

Chlorsaures Kali, $\dot{K}\cdot\ddot{\ddot{C}}l$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon der Hauptsache nach im II. Th. p. 73 beschrieben worden, und besteht darin, dass man in eine Auflösung von kohlensaurem Kali so lange Chlorgas leitet, als die Flüssigkeit noch davon verschluckt. Die Röhre, wodurch das Gas eingeleitet wird, verstopft sich dabei leicht durch das sich in ihrer Mündung bildende Salz. Ich pflege desshalb an das Ende der Röhre mittelst einer biegsamen Röhre von Cautschuck einen Glastrichter zu befestigen, wodurch das sich hervordrängende Gas Kraft erhält, die sich bildende breitere und dünnere Salzkruste zu durchbrechen. Die Lauge wird oft von Uebermangansäure *) etwas roth gefärbt; allein diese Färbung verschwindet wieder, so wie die Lauge mit Chlor völlig gesättigt wird, welches man daraus ersieht, dass ein hinein getauchtes Stück Lackmuspapier sogleich gebleicht wird, und dass die

*) Die Uebermangansäure kann einerseits von einem Mangangehalt der Pottasche herrühren, und anderseits mit dem Chlorgase als Mangansuperchlorid verflüchtigt sein.

Lauge, mit Indigopulver gemengt, dieses rostfarbig macht. — Die Salze, welche während der Absorption des Chlors gebildet werden, sind anfangs bloss chlorigsaures Kali und Chlorkalium, wovon ersteres in der Auflösung zurückbleibt, letzteres aber sich niederschlägt. Es ist desshalb eine grosse Erleichterung, wenn man, nachdem die Lauge ungefähr zur Hälfte mit Chlor gesättigt ist, dieselbe abnehmen, die Flüssigkeit abgiessen, die Krystalle mit ein wenig Wasser abspülen, und dann das Abgegossene nebst dem Spülwasser dem Durchstreichen des Chlors wieder aussetzen kann.

Was zuerst krystallisirt, ist Chlorkalium, mit so geringer Beimengung von chlorsaurem Kali, dass es kaum der Mühe lohnt, das Ausziehen desselben zu versuchen. Man prüft den Gehalt desselben dadurch, dass man das Salz trocknet und etwas davon auf glühende Kohlen wirft; wenn es da bloss knistert, und nur ein oder ein paar Mal eine kleine Verpuffung zeigt, so ist es nicht der Mühe werth, es weiter zu extrahiren. — Späterhin schiesst aus dem Liquidum, beim Durchstreichen des Chlors, mehr Salz an, welches immer reicher und reicher an chlorsaurem Kali wird, und wenn endlich kein Gas mehr absorbirt wird und die Flüssigkeit den Geruch des Chlors annimmt, so kann die Lauge kein chlorsaures Kali mehr geben. Im Allgemeinen kann man es als ein Merkmal von der Sättigung der Flüssigkeit ansehen, wenn dieselbe die während der Arbeit angenommene rothe Farbe verliert und gelb wird. Man giesst dann die Flüssigkeit vom Salze ab, lässt es abtröpfeln, löst es in seinem $2\frac{1}{2}$- bis 3fachen Gewichte kochendem Wasser auf und filtrirt die Lösung kochendheiss durch Papier. Beim Abkühlen schiesst das chlorsaure Kali in Schuppen an, die oft mit Regenbogenfarben spielen. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit abgegossen, welche dann nur noch so wenig chlorsaures Kali enthält, dass die Abdampfung nicht die Mühe lohnt. Das Salz wird noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt. Es ist rein, wenn dessen Auflösung im Wasser von salpetersaurem Silber nicht niedergeschlagen wird.

Die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit, aus welcher das Salz während der Arbeit krystallisirte, wird bis zur Hälfte abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt; dabei schiesst noch mehr Salz an, das aus chlorsaurem und kohlensaurem

Kali nebst Chlorkalium gemengt ist, und woraus das chlorsaure Salz auf die eben angezeigte Weise abgeschieden wird. Bei dieser Abdampfung entweicht gewöhnlich eine Menge Gas, dessen Natur noch nicht untersucht ist, und die Flüssigkeit wird dabei vom aufgelösten übermangansauren Kali gelblich roth. Das in der Mutterlauge dann noch rückständige Salz hält wenig oder gar kein chlorsaures Kali mehr. Nach dem Abdampfen schiesst daraus noch ein Salz in kleinen Krystallen an, die entweder eine blosse Zusammenkrystallisirung, oder auch ein Doppelsalz von Chlorkalium und neutralem kohlensauren Kali sind. Löst man sie in kochendem Wasser auf und dunstet die Lösung langsam ab, so schiessen sehr regelmässige octaëdrische Krystalle an, die zwar nur Chlorkalium sind, das aber auf diesem Wege keine andere Krystallisation annimmt. Wenn diese Lauge nicht so viel Chlor aufgenommen hat, als sie wirklich aufnehmen kann, so enthält sie viel chlorigsaures Kali, welches während des Abdampfens unter heftiger Gasentwickelung zerlegt wird, wobei ein Theil chlorsaures Kali anschiesst. Das chlorigsaure Salz zersetzt sich dabei theils in Chlorür und Sauerstoffgas, welches letztere mit Aufbrausen entweicht, und theils in Chlorür und chlorsaures Kali. — Eine andere Bereitungsweise dieses Salzes, die bei gewissen Gelegenheiten angewendet werden kann, ist von Liebig angegeben worden. Der im Handel vorkommende chlorigsaure Kalk (Chlorkalk) hat bisweilen gänzlich seine Bleichkraft verloren, dadurch, dass sich das chlorigsaure Salz darin in chlorsaures verwandelt hat. Einen solchen chlorigsauren Kalk übergiesst man mit Wasser und verdunstet im Wasserbade zur Trockne, um die Umwandlung des chlorigsauren Salzes in chlorsaures vollständig zu machen, welches man nun mit Wasser aus dem ungelöst bleibenden basischen Chlorcalcium auszieht. Diese Lösung wird kochend mit kohlensaurem Kali gefällt, kochendheiss filtrirt und erkalten gelassen, wobei das chlorsaure Kali anschiesst. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach einigen Tagen noch etwas mehr. Durch Umkrystallisiren wird das Salz gereinigt.

Bei schneller Abkühlung krystallisirt das chlorsaure Kali in Schuppen, die mit Regenbogenfarben spielen, wenn während ihrer Bildung die Sonne darauf scheint. Bei sehr langsamer Abkühlung oder bei freiwilliger Verdunstung kann es in grösseren, solideren

Krystallen erhalten werden. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es hat einen kühlenden, unangenehmen Geschmack, fast wie Salpeter. 100 Th. Wasser lösen, nach Gay-Lussac, bei 0° Temperatur, 3½ Th., bei 15° 6 Th., bei 35° 12 Th., bei 49° 19 Th., und bei 104° (dem Siedepunkt der gesättigten Auflösung) 60 Theile dieses Salzes auf. Im Mörser stark gestossen, prasselt es, leuchtet und sprüht Funken. In einer Glasretorte erhitzt, schmilzt es leicht, geräth alsdann in's Kochen und entwickelt Sauerstoffgas. Dieses führt öfters einen weissen Rauch mit sich, der von einer Portion aufgespritzten, fein vertheilten Salzes herrührt, das inwendig den Retortenhals überkleidet und selbst das aufgesammelte Gas für eine Zeit lang unklar macht. Bei dieser Zersetzung bildet sich zuerst ein Gemenge oder eine Verbindung von Chlorkalium mit überchlorsaurem Kali. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, wird die Masse dicker und bedarf dann, um ferner Sauerstoffgas zu entwickeln, einer höheren Temperatur. Um die letzte Portion abzugeben, muss es zuletzt geglüht werden. Wenn, nach Döbereiner's Angabe, die zurückbleibende Salzmasse auf jedes Atom Kalium oder Chlor nur noch ein Atom Sauerstoff enthält, so wird dieses eine Atom mit besonderer Kraft zurückgehalten; wird aber alsdann zu dem Salz Mangansuperoxyd gemischt, so geht die Zersetzung bei einer sehr gelinden Hitze vor sich und die Gasentwickelung ist von einer Feuererscheinung in der Masse begleitet. Was hiervon die Ursache sein kann, ist nicht ausgemittelt. Die ganze Sauerstoffmenge, die aus chlorsaurem Kali entwickelt werden kann, beträgt 39,15 Proc. seines Gewichts, und alsdann ist es in reines Chlorkalium verwandelt.

Reibt man chlorsaures Kali im Mörser mit Schwefel zusammen, so explodirt es, entweder theilweise, oder auf einmal mit Heftigkeit; noch leichter geschieht diess durch einen Hammerschlag auf einem Ambosse. Dieses Gemenge ist gefährlich zu machen, und darf nicht unvorsichtig aufbewahrt werden, weil man gefunden hat, dass es bisweilen ohne eine bemerkbare äussere Ursache abbrennt.

Auch Kohle verpufft damit; es muss aber dann angezündet werden. Berthollet schlug vor, dieses Salz zur Bereitung des Schiesspulvers anzuwenden, auch gab es ein unglaublich wirksames Schiesspulver; als man es aber zu einem

grösseren Versuche bereiten wollte, explodirte die Masse und tödtete zwei Menschen.

Phosphor, mit ein wenig von diesem Salze in ein Papier gewickelt, explodirt durch einen Hammerschlag mit einem starken Knalle; dabei wird oft der brennende Phosphor umher geworfen, daher der Versuch an einem Orte gemacht werden muss, wo das Feuer nicht beschädigen kann. Aehnliche Verpuffungen entstehen mit Zinnober, Schwefelkalium, Zucker, flüchtigen Oelen u. s. w., erfordern aber einen starken Schlag mit einem erwärmten Hammer. Statt dessen kann man auch diese Gemenge durch ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, oder durch Berührung mit einer, damit angefeuchteten, Glasröhre entzünden. Wenn man das Salz mit trockener Baumwolle stösst, so verpufft es stellenweise, und die Baumwolle entzündet sich zuweilen. Wirft man ein Gemenge dieses Salzes mit Zucker, Zinnober, Schwefel oder Kohle in Schwefelsäure, so bricht eine Flamme aus, ohne Explosion.

Man benutzt diese Eigenschaft des Salzes jetzt ziemlich allgemein zu einer Art Feuerzeuge. Man nimmt hierzu 30 Th. feingeriebenes chlorsaures Kali, die man mit 10 Th. geschlämmtem Schwefel, 8 Th. Zucker, 5 Th. arabischem Gummi, und soviel Zinnober zusammenmengt, als zum Rothfärben des Gemenges erforderlich ist. Zucker und Gummi werden zuerst mit dem Salze zusammengerieben, dann die Masse mit Wasser zu einem Breie gemacht, und zuletzt der Schwefel zugesetzt. Die feuchte Masse wird nun gut durchgearbeitet, damit Alles wohl durchmengt werde. Man darf den Schwefel nicht mit den übrigen Gemengtheilen in trockener Gestalt zusammenreiben, weil man Beispiele hat, dass dabei Explosionen entstanden sind, wodurch die Laboranten das Leben eingebüsst haben. In jenen Brei taucht man nun Schwefelhölzchen so ein, dass auf dem Schwefel eine dünne Decke davon hängen bleibt; worauf man diese Zündhölzchen trocknet. Man kann auf ihre Entzündlichkeit sich nicht eher, als nach mehrtägigem Austrocknen verlassen, weil das Gummi das Wasser lange zurückhält. Um ein solches Hölzchen zu entzünden, taucht man dessen äusserste Spitze in concentrirte Schwefelsäure, wodurch sich die Masse sogleich entzündet und den Schwefel, dieser aber das Hölzchen anbrennt. Man bedient sich zu diesem Behufe gewöhnlich kleiner Fläschchen, in welche man

Amianth einlegt, der mit Schwefelsäure durchtränkt wird. Das Einlegen von Amianth hat den Zweck, dass das Schwefelhölzchen nicht zu tief in die Säure eingetaucht und das Holz nicht feucht davon werde, auch kein Tropfen Säure daran hängen bleiben und Kleider oder Hausgeräthe beschädigen könne. Das Fläschchen muss übrigens sehr gut verkorkt werden, weil die Schwefelsäure Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und dann ihre zündende Kraft verliert. Ferner hat man mit dem chlorsauren Kali eine Art Pulver bereitet, welches den Namen Percussionspulver erhalten hat, weil es durch einen Schlag entzündet wird, und welches man auf der Zündpfanne bei Jagdflinten gebraucht. Man hat mehrere Vorschriften zu seiner Bereitung. Die einfachste ist folgende: 10 Th. gewöhnliches Jagdpulver werden mit Wasser ausgelaugt, worauf das unaufgelöste noch nass mit $5\frac{1}{4}$ Th. chlorsaurem Kali, das zuvor zu äusserst feinem Pulver gerieben worden ist, innig vermischt wird. Man kann die Masse ganz dünn machen, weil das Salz so wenig in kaltem Wasser löslich ist, und es vermischt sich besser, wenn die Masse nicht zu steif ist. Dieses Pulver ist gefährlich zu handhaben, wenn es trocken ist. Man hat verschiedene Wege eingeschlagen, um es weniger gefährlich zu machen; man machte zuerst grobe Körner, von denen eines in die Zündpfanne gelegt und durch einen Schlag mit dem Hahne entzündet wurde; sie explodirten aber bisweilen in dem Pulverhorne. Dann machte man die Körner grösser und überkleidete ein jedes mit Wachs, und endlich blieb man dabei stehen, in kleine Hütchen von Kupfer einen Tropfen der nassen Pulvermischung zu tropfen und ihn darin trocknen zu lassen. Die Flinte hat, statt der Zündpfanne, einen aufrechtstehenden Dorn, durch welchen ein Loch bis zum Pulver im Laufe geht. Auf diesen Dorn wird das Kupferhütchen beim Laden der Flinte gesetzt. Beim Losdrücken fällt der Hahn auf das Hütchen, wodurch sich das Pulver entzündet und die Flamme bis in den Lauf getrieben wird. Beim Abbrennen des Pulvers bildet sich etwas schwefelsaures Kali und Chlorgas, nebst dem Chlorkalium, wodurch die Gewehre sehr schnell rosten, wesshalb man nun meistens das Percussionspulver in diesen Hütchen mit knallsaurem Quecksilberoxydul vertauscht.

Ueberchlorsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{C}}l$. Dieses Salz ist vom Grafen Stadion entdeckt worden. Seine Bereitung wurde schon umständlich im Bd. II. p. 76 bei Beschreibung der Ueberchlorsäure angegeben. Ich verweise desshalb darauf. Ausserdem hat diese Säure eine so grosse Verwandtschaft zum Kali, dass sich dieses Salz aus allen Kalisalzen absetzt, mit denen die Ueberchlorsäure vermischt wird. Auch bildet es sich, wenn man in eine gesättigte Auflösung von chlorsaurem Kali die Platindräthe einer elektrischen Säule leitet, wobei es sich nach und nach an dem positiven Pol absetzt. Es ist farblos, schmeckt schwach wie Chlorkalium, und setzt sich gewöhnlich in sehr kleinen Krystallen ab. Beim sehr langsamen Erkalten seiner Auflösung bildet es grössere octaëdrische Krystalle mit quadratischer Basis. Zu seiner Auflösung bedarf es 55 Theile Wasser von 15°, aber in kochendheissem Wasser ist es viel löslicher. In Alkohol ist es unlöslich. Mit Schwefel zusammengerieben, detonirt es schwach, und giebt, zufolge seiner Schwerschmelzbarkeit auch auf glühenden Kohlen nur eine schwache Detonation. Bis zu ungefähr + 200° erhitzt, wird es zersetzt, entwickelt 46,17 Proc. seines Gewichts Sauerstoffgas und verwandelt sich in Chlorkalium.

Chlorigsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{C}}l$. Es wird bei der Bereitung des chlorsauren erhalten, wenn die Arbeit dann abgebrochen wird, sobald die Flüssigkeit das Lackmuspapier bleicht, ohne es vorher höher blau zu färben. Es hat die Eigenschaft, die Pflanzenfarben zu bleichen. Sein Geruch und Geschmack ist eigenthümlich, dem der chlorigen Säure ähnlich, so wie schwefligsaure Salze nach schwefliger Säure schmecken. Beim Abdunsten wird dasselbe grösstentheils zerlegt, entwickelt viel Gas und hinterlässt, wenn man es, nach Absonderung des sich absetzenden chlorsauren Kalis, bei + 40° abdampft, eine Salzmasse, welche schwach detonirt, und bei der Digestion mit Alkohol diesen in eine eigene ätherartige Flüssigkeit verwandelt.

Bromsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{B}}r$. Es bildet sich, wenn Brom in einer Auflösung von Kalihydrat aufgelöst wird; es scheidet sich ab, in dem Maasse, als es sich bildet, während das Bromür aufgelöst bleibt. Auch kann man es, jedoch weniger rein, erhalten, wenn man Chlor in eine concentrirte Lösung

von Bromkalium, der man überschüssiges Kali zugesetzt hat, leitet. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, viel mehr in kochendem, woraus es sich beim Erkalten in zusammengehäuften Nadeln oder matten Schuppen absetzt. Beim freiwilligen Verdunsten soll es in grossen, 4- oder 6seitigen Tafeln und in Würfeln mit abgestumpften Kanten anschiessen. Im Feuer verhält es sich wie das chlorsaure Kali.

Jodsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\dot{I}}$. Es kann auf analoge Weise wie die vorhergehenden Salze erhalten werden. Allein vortheilhafter lässt es sich bereiten, wenn man Jod Chlorgas verschlucken lässt, und dann die daraus entstehende Verbindung mit Aetzkali sättiget, wobei das jodsaure Kali, als schwerlöslich, sich absondert und das Chlorkalium in der Flüssigkeit zurückbleibt. Das jodsaure Salz wird wieder in kochendem Wasser aufgelöst und dem Krystallisiren überlassen. Es schiesst in kleinen Krystallen an, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt im Feuer und kommt in's Kochen, wobei es 22,59 Procent seines Gewichts Sauerstoff abgiebt. Es erfordert zu seiner Zerlegung eine etwas stärkere Hitze als das chlorsaure Kali. Der Rückstand besteht aus Jodkalium. 1 Theil des Salzes erfordert 13,45 Theile Wasser von + 14° zu seiner Auflösung; im Alkohol ist es unlöslich. In Schwefelsäure lässt es sich mit Hülfe der Wärme ohne Zersetzung auflösen.

Die Jodsäure giebt, nach Serullas, mit Kali zwei saure Salze, nämlich: *Dreifach-jodsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{\dot{I}}^3$, welches entsteht, wenn man zu einer in der Wärme gesättigten Auflösung von jodsaurem Kali eine stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, mischt und die Lösung dann langsam erkalten lässt, wobei das Salz in durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen anschiesst. Es schmeckt sauer und zusammenziehend, wird beim längeren Aufbewahren röthlich, und bedarf zu seiner Auflösung 25 Th. Wasser von + 15°. *Zweifach-jodsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{\dot{I}}^2$, wird erhalten, wenn zu einer warm gesättigten Auflösung des neutralen Salzes noch einmal so viel Jodsäure, als es enthält, gesetzt wird. Beim Erkalten schiessen Prismen mit rhombischer Basis und zweiflächiger Zuspitzung an, die zu ihrer Auflösung 75 Th. Wasser von + 15° bedürfen.

Das zweifach-jodsaure Kali hat grosse Neigung, Doppel-

salze zu bilden. *a*) mit Chlorkalium, $\dot{K}Cl + \dot{K}\ddot{I}^2$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man zu einer Auflösung von jodsaurem Kali etwas Chlorwasserstoffsäure mischt und dann freiwillig verdunsten lässt. Es krystallisirt dabei in Prismen mit quadratischer Basis, deren Kanten von Flächen ersetzt sind, von denen die Prismen vierseitig zugespitzt sind, bisweilen bildet es 6seitige Prismen oder Tafeln. In der Luft verliert es seine Durchsichtigkeit. Es wird auch erhalten, wenn eine Auflösung von Chlorjod nicht völlig mit Kali gesättigt wird; das Gemisch erwärmt sich dabei und setzt beim Erkalten das Salz ab. Zu seiner Auflösung braucht es 18 oder 20 Theile Wasser von + 15°. Bei der Abdampfung in der Wärme wird es zersetzt und giebt zuerst zweifach-jodsaures Kali und dann Chlorkalium. Es kann nicht erhalten werden durch Vermischung der Auflösungen der beiden Salze. *b*) mit zweifach-schwefelsaurem Kali, $\dot{K}\dot{S}^2 + \dot{K}\ddot{I}^2$. Man erhält dieses Salz aus der, nach der Bereitung des dreifach-jodsauren Kalis, nach Anwendung von Schwefelsäure, zurückbleibenden Mutterlauge. Diese wird bei gelinder Wärme verdunstet, wobei das Doppelsalz in durchsichtigen, regelmässigen Krystallen anschiesst. Beim Erhitzen geben sie Jod, Sauerstoffgas und neutrales schwefelsaures Kali. Durch Vermischung der beiden Salze wird dieses Doppelsalz nicht erhalten.

Das jodsaure Kali kann auf der anderen Seite noch mehr Kali aufnehmen und ein basisches Salz bilden, welches in Wasser löslich und krystallisirbar, aber hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seines sonstigen Verhaltens nicht weiter untersucht ist.

Ueberjodsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{I}}$. Man erhält es, nach Magnus und Ammermüller, wenn jodsaures Kali in Kalihydrat aufgelöst, und Chlor hineingeleitet wird, wobei es sich in Krystallen abscheidet. Es ist farblos, in Wasser schwerlöslich, im Uebrigen dem überchlorsauren Kali ähnlich, und giebt beim Erhitzen, indem es in Jodkalium verwandelt wird, 27,892 Proc. Sauerstoffgas. Wird eine wässerige Lösung dieses Salzes mit Kalihydrat versetzt und verdunstet, so krystallisirt ein *basisches Salz*, $\dot{K}^2\ddot{\ddot{I}}$, heraus, welches ungefähr eben so schwerlöslich wie das neutrale ist. Beim Erhitzen giebt es 23,13 Proc. Sauerstoffgas und hinterlässt eine Verbindung von Jodkalium mit wasserfreiem Kali, $\dot{K}I + \dot{K}$.

Kohlensaures Kali. 1. *Zweifach-kohlensaures Kali*, $\dot{K}\ddot{C}^2$. Es wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von gereinigter Pottasche mit Kohlensäure sättigt. Diess geschieht am vortheilhaftesten auf die Weise, dass man diese Auflösung in einer grossen, flachen Schüssel über die Oberfläche einer in Wein-Gährung begriffenen Flüssigkeit, z. B. über gährende Branntweinmaische, stellt, bis sie sich mit Kohlensäure gesättigt hat und das Salz in Krystallen angeschossen ist. Von diesen wird alsdann die noch übrige Lauge abgegossen und die Krystalle auf Löschpapier gelegt. Auch kann man dieses Salz, wiewohl weniger ökonomisch, in einem Glasapparat nach der Vorschrift bereiten, die ich für die Bereitung des kohlensauren Wassers angegeben habe.

Die mit Kohlensäure gesättigte Kalilauge setzt einen Theil der Kieselsäure ab, die dem Kali angehangen hat; doch bei Weitem nicht alle, wie gewöhnlich angegeben wird. Ein anderer Theil davon wird abgesetzt, während das Salz nach gelinder Abdampfung anschiesst. Die Krystalle sind ziemlich frei von Kieselsäure. Die mit Kohlensäure gesättigte Lauge verliert beim Kochen wieder einen Theil ihrer Säure; sie muss daher so concentrirt werden, dass sie entweder schon während der Arbeit, oder doch nach wenigem Abdampfen in einem flachen Gefässe auf einer lauwarmen Stelle krystallisirt. Am besten und regelmässigsten erhält man das Salz krystallisirt, wenn man die Auflösung auf einer trockenen Stelle der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die erhaltenen Krystalle, welche oft mechanisch mit Kieselerde gemengt sind, müssen wieder in möglichst wenigem Wasser von + 50° Wärme aufgelöst werden, und nach dem Filtriren beim Abkühlen wieder krystallisiren.

Dieses Salz schmeckt laugenartig, aber nicht scharf, reagirt schwach alkalisch, und ist in 4 Th. kaltem und in $\frac{5}{6}$ Theil kochendem Wasser löslich. Von kochendem Alkohol erfordert es 1200 Th. Es ist in der Luft nicht veränderlich. Es enthält 8,97 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. Dieses Salz darf nicht in eisernen Gefässen aufgelöst werden, weil der Ueberschuss an Kohlensäure das Eisen, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, auflöst. Die Lauge nimmt eine gelbe oder rothe Farbe an und enthält ein Doppelsalz von kohlensaurem

Eisenoxyd und kohlensaurem Kali, welches sich beim Eintrocknen nicht zersetzt, sondern im Wasser wieder löst. Durch Glühen oder durch Zusatz von ätzender Kalkerde, wird es zerlegt, und man erhält das Alkali wieder eisenfrei.

2. *Anderthalb-kohlensaures Kali*, $\dot{K}^2\ddot{C}^3$, erhält man, wenn eine Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange gekocht wird, als noch kohlensaures Gas mit den Wasserdämpfen entweicht. Es verliert dabei $\frac{1}{4}$ von seiner Kohlensäure, und schiesst beim Erkalten der concentrirten Lauge in Krystallen an, welche an der Luft feucht werden und sich nicht in Alkohol auflösen. Man erhält dieses Salz sogleich, wenn man zu einer Auflösung von 100 Theilen neutralem kohlensauren Kali 131 Th. fein geriebenes zweifach-kohlensaures Kali setzt und die Flüssigkeit dann erkalten lässt. Diese Verbindungsstufe, in welcher die Kohlensäure 3mal den Sauerstoff der Base enthält, wurde zuerst von Berthollet 1809 entdeckt.

3. *Neutrales kohlensaures Kali*, $\dot{K}\ddot{C}$, (*Alkali vegetabile fixum*, *Alkali tartari*, *Sal tartari* u. s. w. der älteren Chemiker) ist in der Pottasche enthalten, worin es mit verschiedenen fremden Salzen vermischt ist*), und woraus es auf folgende Art erhalten wird: Die Pottasche wird mit einem gleichen Gewichte kalten Wassers übergossen, womit sie, unter öfterem Umrühren, 24 bis 48 Stunden lang stehen gelassen wird, worauf man das Aufgelöste abseiht und eintrocknet. Es bleiben dabei die fremden Salze grösstentheils zurück. Es versteht sich, dass das Unaufgelöste dann nicht mit Wasser ausgelaugt werden kann, weil sich die darin enthaltenen Salze auflösen würden. Man kann auch die Pottasche in mehr Wasser auflösen und die filtrirte Auflösung bis zu 1,52 spec. Gew. abdampfen, wo dann die fremden Salze an einem kalten Orte anschiessen, von denen die Auflösung mit geringerem Verluste abgegossen werden kann. Aber das auf diese Weise erhaltene Salz enthält sowohl schwefelsaures als kieselsaures Kali und Chlorkalium.

Reiner wird das kohlensaure Kali auf eine der folgenden Arten erhalten: *a*) Zweifach kohlensaures Kali in Krystallen

*) Vergl. Th. II. p. 296.

wird in einem Platintiegel einer nicht zum Glühen reichenden Hitze ausgesetzt, bis dass mit dem Krystallwasser die Hälfte der Kohlensäure weg ist. Das Salz wird dann in Wasser aufgelöst, wobei es einen grauen Rückstand hinterlässt, der Kieselsäure ist, die durch die Erhitzung ihre Auflöslichkeit verloren hat. Glüht man das Salz, so treibt jene Kohlensäure aus, und löst sich dann mit dem Alkali auf; wird dagegen das Salz nicht erhitzt, so löst sich die mit den Krystallen abgesetzte Kieselsäure wieder im Wasser auf. Die filtrirte Auflösung wird zur Trockene abgedampft und das Salz in wohl verkorkten Glasgefässen aufbewahrt. Zu analytischem Behufe bedient man sich vorzugsweise des auf diese Weise bereiteten Salzes. *b*) Wird zweifach-weinsaures Kali (*Cremor tartari*) in Gefässen von Eisen oder Platin bis zur Zerstörung der Weinsäure gebrannt, so bleibt ebenfalls dieses Salz zurück, aber seine Auflösung ist kalkhaltig und nicht kieselfrei. Lässt man sie einige Wochen lang in einem Glasgefässe stehen, so setzen sich auf die innere Fläche des Glases kleine Krystalle ab, welche kohlensaurer Kalk sind. *c*) Werden zweifach-weinsaures Kali und gereinigter Salpeter mit einander vermischt und in kleinen Antheilen nach einander in einen erhitzten Eisentiegel geworfen, so brennen sie ab, indem sich die Säuren einander zerstören, und es bleibt kohlensaures Kali zurück. Die älteren Chemiker nannten dieses Alkali *extemporaneum*. Nimmt man von beiden Salzen gleiche Theile, so erhält man den ehemals sogenannten weissen Fluss, weil die Kohle der Weinsäure vollkommen weggebrannt ist, aber es ist darin salpetrigsaures Kali enthalten. Nimmt man 2 Th. zweifach-weinsaures Kali auf 1 Th. Salpeter, so erhält man den schwarzen Fluss, weil ein Theil der Kohle von der Weinsäure unzerstört bleibt und die Salzmasse färbt, die durch Auslaugen rein erhalten wird. Den Namen Fluss hat diese Masse wegen ihrer Anwendung zur Reduction der Metalloxyde.

Das kohlensaure Kali schmeckt scharf, aber nicht ätzend alkalisch, und wurde desshalb ehemals mildes Alkali genannt. Es hat grosse Verwandtschaft zum Wasser, und zerfliesst an der Luft zu einer concentrirten, ölartig fliessenden Flüssigkeit, dem *Oleum tartari per deliquium* der älteren Chemiker. Es kann krystallisirt erhalten werden, wenn die

Auflösung bis zu 1,62 spec. Gewicht (in der Wärme genommen) abgedampft, darauf in ein hohes und schmales Cylinderglas gegossen und langsam erkalten gelassen wird, wobei das Salz in langen, rhomboïdalen Tafeln anschiesst, welche an der Luft sogleich zu zerfliessen anfangen. Die Mutterlauge, welche kalt 1,62 spec. Gewicht hat, liefert bei erneuter Abdampfung noch mehr Krystalle. Das Salz ist in Alkohol unlöslich und wird bisweilen zur Entwässerung eines weniger concentrirten Spiritus angewandt. Die Krystalle enthalten 20 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser. Das eingekochte Salz ist wasserfrei. Wird es stark in einem Strome von Wassergas geglüht, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und Hydrat gebildet. Von Kohle wird es in heftiger Weissglühhitze in Kohlenoxydgas und Kalium u. a. m. zerlegt (siehe die Darstellung des Kaliums).

Die Anwendungen, welche vom kohlensauren Kali in der Chemie, Pharmacie, den Künsten und Gewerben gemacht werden, sind sehr gross. Es ist daher von Wichtigkeit, den Gehalt an eigentlichem kohlensauren Kali in dem käuflichen rohen Salz, das heisst in der Pottasche, bestimmen zu können; denn dieselbe enthält, in Folge ihrer Bereitungsweise, die zu Ende des VII. Bandes beschrieben werden wird, beständig eine Menge fremder Körper, namentlich phosphorsaures, schwefelsaures und kieselsaures Kali, so wie Kochsalz; auch ist sie bisweilen absichtlich mit Kieselmehl, Sand oder anderen fremden Stoffen verfälscht, und war sie schlecht aufbewahrt, so enthält sie Wasser, welches ihr Gewicht vermehrt. Die Methode, die man anwendet, um den Gehalt an kohlensaurem Kali oder an Kali zu bestimmen, besteht darin, dass man prüft, wie viel von einer bis zu einem gewissen Grade verdünnten Schwefelsäure erforderlich ist, um eine gegebene Quantität Pottasche genau zu sättigen. Wenn man die Menge reinen Kali's kennt, die zur Sättigung einer gewissen Menge der Probe-Säure erforderlich ist, so ist es leicht, hiernach die Quantität von Kali zu berechnen, die in einer käuflichen Pottaschen-Sorte enthalten ist. Richter, der zuerst diese Probe beschrieben hat, bediente sich ihrer zur quantitativen Bestimmung des Gewichts; allein auf diese Weise wird die Probe zu umständlich und nähert sich schon einer wirklichen Analyse. Sie wurde daher bedeutend verbessert, dadurch, dass

Descroizilles die Anwendung des Maasses statt des Gewichts vorschlug. Seine Methode, von den Fabrikanten nun schon längst in Anwendung gebracht, ist folgende:

Man löst 10 Gramm Pottasche in einer Quantität Wasser auf, dass die Auflösung ein Volumen von 100 Cubik-Centimeter einnimmt; nachdem man sie filtrirt hat, nimmt man die Hälfte davon, nämlich 100 halbe C.-Centimeter. Diese Auflösung sättigt man alsdann mit einer verdünnten Schwefelsäure, bereitet aus 80 Gramm concentrirter Säure und einer solchen Quantität Wasser, dass die Flüssigkeit ein Volumen von 0,8 Litre einnimmt. Um die Menge der angewendeten Probe-Flüssigkeit zu messen, bedient sich Descroizilles eines mit einem Fusse versehenen Cylinders, der in 100 Theile getheilt ist, wovon jeder dem Inhalt eines halben C.-Centimeters (oder $\frac{1}{2}$ Gramm destillirtem Wasser) entspricht. Die Theilung fängt oben mit 0 an und endigt auf dem Boden des Gefässes mit 100; sie giebt also unmittelbar das Maass der zur Sättigung verwendeten Säure. Der Sättigungspunkt wird vermittelst Lackmuspapier erkannt, und man zieht einen Grad der angewandten Säure ab, um die nothwendig stattfindende Uebersättigung auszugleichen. Da es aber bei dieser Probe darauf ankommt, was nicht so leicht ist, den Punkt der Sättigung mit der grössten Genauigkeit zu bestimmen, so hat Gay-Lussac einige Abänderungen in dieser Methode vorgeschlagen, wodurch sie viel genauer und viel leichter ausführbar wird. Wie Descroizilles wendet auch Gay-Lussac eine Probe-Flüssigkeit an, bereitet aus 5 Gramm concentrirter Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser, um ein Volumen von 100 halben C.-Centimetern (d. h. 100 Theilungen des Probecylinders) zu geben. Um eine zu mehreren Versuchen hinreichende Menge Probe-Flüssigkeit zu bereiten, macht man ein Gemisch von 962,09 Gramm destillirtem Wasser mit 100 Gramm destillirter Schwefelsäure, deren specifisches Gewicht, bei + 15° Temperatur, 1,8427 ist. Aber statt 5 Gramm Pottasche anzuwenden, wendet Gay-Lussac nur 4,807 Gramm an, eine Quantität, die gleich ist der Quantität von reinem und wasserfreiem Kali, welche von 5 Gramm concentrirter Schwefelsäure neutralisirt wird. Auf diese Weise erfährt man aus der Anzahl von ausgegossenen Abtheilungen (halben C.-Centimetern) der Probeflüssigkeit unmittelbar, wie

viel Proc. reines Kali in der Pottasche, wovon man 4,807 Gramm geprüft hat, enthalten sind.

Bei der Wägung der Pottasche empfiehlt Gay-Lussac, Proben von verschiedenen Stellen der Masse, die man probiren will, zu nehmen; nachdem man sie genau gemengt hat, wägt man 48,07 Gramm ab, löst sie dann in einer gewissen Menge Wasser, z. B. in 300 C.-Centimetern, auf, in einem schmalen und hohen, mit einem Fusse versehenen Cylinder, auf dem ein Zeichen gemacht ist, welches den Inhalt von $\frac{1}{2}$ Litre (oder 500 C.-Centimetern) destillirtem Wasser anzeigt. Nachdem die Pottasche aufgelöst ist, setzt man die zur Ausfüllung dieses Volumens von $\frac{1}{2}$ Litre nöthige Menge Wasser hinzu, rührt wohl um und lässt die Flüssigkeit sich klären. Alsdann nimmt man vermittelst einer graduirten Pipette 100 halbe C.-Centimeter der klaren Auflösung (entsprechend 4,807 Gramm aufgelöster Pottasche) heraus, bringt sie in ein geeignetes Glasgefäss und vermischt sie mit einer Lackmusinfusion, so dass sie rein blau wird*). Hierauf füllt man in den graduirten Cylinder 100 Maass (halbe C.-Centimeter) der Probe-Säure, giesst davon nach und nach in die Pottaschen-Auflösung, die man dabei beständig umrührt, und fährt damit so lange fort, bis die Farbe der Auflösung in das Weinrothe übergeht. Alsdann sind $\frac{11}{20}$ der Pottasche gesättigt, und die rothe Färbung rührt von der freigewordenen Kohlensäure her. Von nun an darf die Säure nur tropfenweise zugesetzt werden, und sobald sie, indem sie in die Flüssigkeit fällt, kein Aufbrausen mehr bewirkt, lässt man jedesmal nur zwei Tropfen auf einmal hineinfallen, indem man nach jedem Zusatz mit einem Glasstab umrührt, und mit demselben auf ein Stück Lackmuspapier einen Strich zieht. So lange die Flüssigkeit noch keinen Säure-Ueberschuss enthält, werden die rothen Striche allmählig wieder blau; so wie aber ein Ueberschuss von Säure hinzugekommen ist, geht die weinrothe Farbe in eine lauchrothe über, und die auf das Lackmuspapier gemachten Striche bleiben roth. So lange, bis man diesen Punkt erreicht hat, muss man Säure zusetzen. Der Ueberschuss wird folgendermaassen

*) Die Lackmusinfusion enthält zuweilen Alkali, welches man nothwendig vorher mit der grössten Genauigkeit, und ohne dass die Infusion roth wird, mit Schwefelsäure neutralisiren muss.

bestimmt; jeder roth bleibende Strich entspricht zwei Tropfen Säure; ausserdem reagirt die Flüssigkeit nur, wenn sie drei Tropfen freier Schwefelsäure enthält, so dass, indem man zwei Tropfen als $\frac{1}{4}$ Maass des Probecylinders (als $\frac{1}{4}$ eines Hunderttheils) annimmt, man eben so viele Viertel-Maasse, als man rothe Striche hat, plus 1 abziehen wird. Hat man z. B. $45\frac{1}{2}$ Maass Probe-Flüssigkeit angewendet und hat drei bleibende rothe Striche, so wird man für diese Striche $\frac{3}{4}$ Maass, und für die zwei Striche, die nicht reagiren, $\frac{1}{4}$ Maass, d. h. in Allem 1 Maass, abziehen; so dass die Menge verbrauchter Säure $44\frac{1}{2}$ Maass beträgt, und die Zahl 0,445 der Quantität von reinem Kali entspricht, die in der probirten Pottasche enthalten sind; oder mit anderen Worten, die Pottasche enthält $44\frac{1}{2}$ Procent reines Kali.

Um ein noch genaueres Resultat zu erlangen, wiederholt man den Versuch. Kennt man die Menge von Säure, die zur Erreichung des Sättigungs-Punktes erforderlich ist, so kann dieses mit noch grösserer Genauigkeit bestimmt werden, und die Probe muss bis auf $\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewicht der Pottasche genau werden. Die zu dieser Probe erforderlichen Maassgefässe findet man in dem letzten Bande beschrieben.

Oxalsaures Kali. 1. *Zweifach*, $\dot{K}\ddot{C}^2$, (Kleesalz, Sal acetosellae). Dieses Salz findet sich in mehreren sauren Pflanzensäften, z. B. im Safte von *Oxalis acetosella*, *O. corniculata*, *Rumex acetosa*, *R. acetosella*, *Geranium acetosum* u. m. a. Man erhält es gewöhnlich aus dem Sauerklee (*Oxalis acetosella*), wenn der aus dieser Pflanze ausgepresste Saft aufgekocht, mit Eiweiss geklärt und filtrirt, dann zur Syrupsdicke, oder bis sich ein Salzhäutchen zeigt, abgedampft wird. Das Salz schiesst nach einigen Tagen in braunen Krystallen an, welche dadurch gereinigt werden, dass man sie in kochendem Wasser auflöst und filtrirt, worauf das schwerlösliche Salz beim Abkühlen wieder krystallisirt. 100 Pfund Sauerklee geben 50 Pfund Saft, und daraus erhält man nur 8 Loth reines Salz. Es wird im Grossen in der Schweiz und in einigen Gegenden Deutschlands bereitet. Es hat einen scharf sauren, beinahe beissenden Geschmack. Auf glühenden Kohlen giebt es einen sauren stechenden Rauch, verkohlt aber nicht. Bei der Destillation giebt es eine saure gelbliche Flüssigkeit, aber kein Oel. Es verändert sich in der Luft

nicht, und enthält 13,1 Proc. oder 2 Atome Wasser. Dieses Salz giebt gern doppelte Verbindungen, wenn sein Ueberschuss an Säure mit einer anderen Basis gesättigt wird. Man benutzt es zum Ausmachen von Tintenflecken, in der Heilkunst aber als ein kühlendes Mittel. Es wird zuweilen mit *Cremor tartari* verfälscht, giebt aber dann beim Verbrennen Kohle. Bisweilen enthält es auch zweifach-schwefelsaures Kali; dieses ist aber leichtlöslich und giebt überdiess mit Blei- oder Baryt-Salzen einen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag.

2. *Vierfach-oxalsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{C}^4$. Wenn man das vorhergehende Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöst und abdunstet, so wird ein Salz mit noch grösserem Ueberschuss von Oxalsäure erzeugt, worin das Kali mit viermal so viel Oxalsäure, als im neutralen, verbunden ist. Es ist von Wollaston entdeckt; ein dreifach-oxalsaures Kali konnte er nicht hervorbringen. Bérard hat seitdem erwiesen, dass das im Handel vorkommende saure Salz nicht selten das vierfache ist. Es ist schwerer auflöslich als das zweifache; es enthält 24,72 Proc. Krystallwasser, was 7 Atomen entspricht.

3. *Neutrales oxalsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{C}$, wird durch Sättigung der vorigen mit Kali erhalten. Es krystallisirt nach der Abdampfung, verwittert in warmer Witterung und ist in 3 Th. kaltem Wasser auflöslich.

Borsaures Kali, *neutrales*, $\dot{K}\ddot{B}$, wird erhalten, wenn 1 Atomgewicht geschmolzene und fein geriebene Borsäure genau mit 1 Atomgewicht kohlensaurem Kali vermischt und bis zum Weissglühen erhitzt wird, wobei das Salz zuletzt schmilzt. Mit wasserhaltigen Materialien bläht sich das Gemenge so stark auf, dass es über den Tiegel steigt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt unregelmässig aus einer syrupdicken Auflösung. In der Luft zieht es Kohlensäure an und muss daher unter der Abdampfglocke über Schwefelsäure verdunstet werden. Selbst das trockene Salz nimmt aus der Luft Kohlensäure auf und verwandelt sich in zweifach-borsaures Salz. Die Eigenschaften des letzteren sind nicht weiter untersucht.

Kieselsaures Kali. Wenige chemische Verbindungen sind

von einer so ausgedehnten Anwendbarkeit, als die Verbindungen der Kieselsäure mit Kali. Wird Kali im Schmelzen mit so viel Kieselsäure vereinigt, als es in einer lange fortgesetzten strengen Weissglühhitze aufzunehmen vermag, so wird Glas gebildet, eine allgemein bekannte, in Wasser und Säuren unauflösliche, durchsichtige, farblose Substanz. Im Glase, worüber ich beim kieselsauren Natron eine technische Auseinandersetzung geben werde, ist jedoch das Kali nicht allein die Basis; man wendet dazu oft Natron an, und fast alles Glas ist ausserdem mit kieselsaurer Kalkerde und Thonerde, so wie bisweilen auch mit kieselsaurem Bleioxyd, vermischt. Schwerlich kann man die Glasarten als bestimmte Verbindungen betrachten; sie sind zu betrachten als festgewordene Auflösungen, worin die Bestandtheile in dem flüssigen Zustande auf mannigfaltige Weise veränderlich sein können, und im Allgemeinen hält die Kieselsäure 15- bis 18mal so viel Sauerstoff, als die Basis, womit sie verglast ist.

Wird Kieselsäure mit einer grösseren Menge kohlensauren Kalis geschmolzen, so bringt sie, unter Austreibung der Kohlensäure, Salze hervor, welche sich in Wasser auflösen. Wird 1 Theil Kieselsäure mit 4 Th. Kalihydrat zusammengeschmolzen und die Masse langsam erkalten gelassen, so dass man einen Theil ausgiessen kann, während das Uebrige an den Wänden des Tiegels schon fest geworden ist, so erhält man kieselsaures Kali in perlmutterglänzenden Krystallen. Diese Verbindungen sind in Wasser auflöslich, und Säuren scheiden daraus die Kieselsäure theils augenblicklich ab, theils bildet sie eine erstarrende Gallerte. Die älteren Chemiker nannten diese Auflösungen *Liquor silicum*. — Die Verbindungen der Kieselsäure mit Kali sind nie so studirt worden, dass man etwas über ihre möglichen verschiedenen Sättigungsgrade erfahren hätte.

Neuerlich hat Fuchs die technische Anwendung des kieselsauren Kalis durch Auffindung des von ihm so genannten Wasserglases vermehrt. Es wird erhalten durch Zusammenschmelzung von 10 Th. kohlensaurem Kali, 15 Th. fein gepulvertem Quarz und 1 Th. Kohle in einem Tiegel von feuerfestem Thon, bei einer 6 Stunden andauernden Hitze. Die Kohle wird zugesetzt, um die Kohlensäure zu zersetzen, welche die Kieselsäure nicht ohne Hülfe eines stärkeren und längere

Zeit fortgesetzten Feuers auszutreiben vermag. Man erhält nun ein mit Blasen erfülltes und von rückständiger Kohle schwarzgraues Glas. Aus der Luft zieht es eine geringe Menge Wasser an, bekommt dabei Risse und ein mattes Ansehen. Zu dieser Veränderung sind mehrere Wochen Zeit erforderlich, wenn das Glas in Stücken ist, dagegen erfolgt sie bald, wenn es gepulvert dem Einfluss der Luft ausgesetzt wird. Versucht man, dasselbe in diesem Zustande von Neuem zu schmelzen, so bläht es sich durch das Entweichen des Wassers auf. Wird das Glas, nachdem es sich mit Wasser aus der Luft verbunden hat, mit Wasser übergossen, so zieht dieses die fremden Salze aus, welche sich in der Pottasche befanden, und die im zerfallenen Zustande des Glases der Einwirkung des Wassers bloss liegen, wobei wenig oder nichts von der eigentlichen Glasmasse aufgelöst wird. Lässt man das Glaspulver einige Wochen lang für sich liegen, während man es einmal des Tags umrührt, so wittern die Salze aus und lassen sich dann noch leichter wegspülen. Von kochendem Wasser wird das Glas vollkommen aufgelöst, wenn es mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser, das man zuvor in's Kochen gebracht hat, vermischt wird, so dass man das Glaspulver, unter fortwährendem Kochen, in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umrühren zusetzt. Setzt man es auf einmal zu, so bäckt es zusammen und löst sich dann schwieriger auf. Das Kochen wird fortgesetzt, bis dass Alles, was aufgelöst werden kann, aufgelöst ist, wozu 3 bis 4 Stunden nöthig sind. Wenn die Flüssigkeit anfängt, concentrirt zu werden, so bekommt sie eine Haut auf ihrer Oberfläche, welche sich beim Umrühren in der Flüssigkeit wieder auflöst. Diese hat nun die Consistenz von dünnem Syrup, 1,24 bis 1,25 spec. Gewicht, und erhält sich in bedeckten Gefässen, ohne von der Luft zersetzt zu werden. In mehr verdünntem Zustande wird sie von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Die Flüssigkeit hat ein opalisirendes Ansehen, ist dickfliessend und schmeckt und reagirt alkalisch. Bei einem spec. Gewicht von 1,25 enthält die Flüssigkeit 28 Proc. kieselsaures Kali. Wird sie weiter abgeraucht, so wird sie zähe, so dass sie, wie geschmolzenes Glas, in Fäden gezogen werden kann. Lässt man sie in gelinder Wärme vollkommen eintrocknen, so erhärtet sie zu einer farblosen, durchsichtigen, glasartigen Masse, von muschligem

und

und glänzendem Bruch, gerade so wie Glas, aber weniger hart; sie wird nicht von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Ihre wässrige Auflösung wird von Alkohol, so wie von Salzen, z. B. von Kochsalz, kohlensauren Alkalien u. a. m., gefällt, und sie hat in der Hinsicht mit verschiedenen Kalisalzen der schwächeren Metallsäuren Aehnlichkeit, welche sich nicht in einer, kohlensaures Kali enthaltenden Flüssigkeit auflösen, wenig in kaltem Wasser auflöslich sind, sich aber bei fortgesetztem Kochen in kochendem Wasser auflösen. Alkalische Erden fällen aus der Auflösung einen Theil der Kieselsäure, und Erd- und Metall-Salze fällen sie vollkommen aus; eben so Salmiak, unter Freiwerden von Ammoniak in der Flüssigkeit. Fuchs fand das trockne kieselsaure Salz zusammengesetzt aus 62 Th. Kieselsäure, 26 Th. Kali und 12 Th. Wasser. Diess stimmt mit keinem bestimmten chemischen Verhältnisse überein und lässt voraussetzen, dass das sogenannte Wasserglas aus mehreren Sättigungsgraden von kieselsaurem Kali bestehen kann, wobei natürlich von den in Wasser löslichen Verbindungen das für technische Anwendung beste das an Kieselsäure reichste ist. Fuchs hat gezeigt, dass die Auflösung des Wasserglases ein vortreffliches Mittel ist, Holz, Tapeten und Zeuge zu Decorationen in Wohnungen und anderen Orten schwer entzündlich und unvermögend zu machen, die Verbrennung weiter fortzupflanzen. Es ist schon zu den Theaterdecorationen in München angewandt worden. Die Zeuge, welche bemalt werden sollen, werden zuerst mit einem Gemisch von Wasserglasauflösung von 1,24 spec. Gewicht und einem anderen unlöslichen Körper, wie z. B. geschlämmtem Pulver von Kreide, Knochenasche, Thon, gewöhnlichem Glas oder Wasserglas, überstrichen. Bleioxydpulver giebt mit Wasserglasauflösung eine Masse, welche springt und von dem damit bestrichenen Holze abfällt, welche aber die beste Masse zum Anstreichen von Zeugen ist. Diese Anstriche erhärten nicht so, dass nicht das damit behandelte Zeug aufgerollt werden könnte, aber es kann nicht gefaltet werden, weil sonst das Glas abspringt.

Essigsaures Kali (*Terra foliata tartari*), $\dot{K}\bar{A}$. Man erhält es, wenn destillirter Essig mit kohlensaurem Kali gesättigt und abgedampft wird. Die Lösung nimmt beim Abdampfen einen Ueberschuss von Alkali an, der gesättigt werden

muss, und wird zugleich gelblich, was am besten durch Kochen mit gut ausgebranntem Kohlenpulver, besonders thierischer Kohle, weggebracht wird. Völlig farblos erhält man es nur von concentrirter Essigsäure, die mit reinem Alkali gesättigt wird. Das zur Honigdicke abgerauchte Salz schiesst beim langsamen Verdunsten in blättrigen Krystallen an. Bei schnellerer Abkühlung erstarrt es zu einem schuppigen Salze, das in der Luft feucht wird. Es ist in Alkohol auflöslich.

Wenn essigsaures Kali in vielem Wasser aufgelöst wird, verschimmelt es und zersetzt sich, bis endlich nur kohlensaures Kali zurückbleibt. Wenn es mit arseniger Säure destillirt wird, so erhält man in der Vorlage eine dicke, röthliche, stinkende Flüssigkeit, die in freier Luft einen dicken arsenikalischen Rauch ausstösst, zu kochen anfängt und sich endlich mit einer purpurrothen Flamme entzündet. Die Gefahr, diese Flüssigkeit zu behandeln, ist die Ursache, warum noch nicht ganz ausgemittelt ist, in welchem Zustande Arsenik und Essigsäure sich darin befinden.

Weinsaures Kali. 1. *Zweifach* (*Cremor tartari*), $\dot{K}\bar{T}^2 + \dot{H}$. Wenn säuerliche Weine ausgegohren haben, setzt sich am Boden und an den Wänden der Gefässe eine krystallinische Rinde an, welche man Weinstein (*Tartarus*) nennt, und die nach der Farbe des Weins roth oder graulichgelb ist. Sie besteht aus zweifach-weinsaurem Kali, und ist von weinsaurer Kalkerde, Farbestoff, Hefe und anderen Körpern verunreinigt, die sich beim Klären des Weins absetzen. Man reinigt sie dadurch, dass man sie in kochendem Wasser auflöst, und die gesättigte Lösung abkühlen lässt, wobei ein weisseres Salz anschiesst. Es hat einen sauren, weniger angenehmen Geschmack, als das saure oxalsaure Kali, und enthält $4\frac{3}{4}$ Procent Wasser, welches durch Wärme nicht ohne Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden kann. Das Wasser enthält eben so viel Sauerstoff, als das Kali des Salzes, welches mit doppelt so viel Säure als im neutralen Salze verbunden ist. Man sollte wohl auch annehmen können, dass der *Cremor tartari* ein Doppelsalz sei, in welchem Wasser und Kali die Basen bilden $= \dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$. Es wird in der Hitze leicht zerstört, giebt dabei einen eigenen sauren und stechenden Dampf, und lässt ein kohliges, schwammiges Kali zurück,

welches sich nur schwer weiss brennen lässt. Bei der Destillation giebt der rohe Weinstein sehr viel kohlensaures Gas, Kohlenwasserstoffgas, brenzliches Oel, Essig und etwas kohlensaures Ammoniak. Die saure Flüssigkeit, welche man dabei erhält, wird in den Apotheken unter der Benennung der brenzlichen Weinsäure benutzt. — Dieses Salz ist schwerlöslich. Nach Brandes und Wardenburg braucht es 204 Theile Wasser bei + 19°, 89⅓ bei + 25°, 37¾ bei + 50°, 22 bei + 75° und 15 Th. siedendes Wasser zur Auflösung. Es kann durch stärkere Säuren nicht völlig zersetzt werden; es schlägt sich vielmehr aus allen Kalisalzen nieder, wenn diesen Weinsäure im Ueberschusse zugesetzt wird. Man scheidet auf diese Weise oft die Kalisalze von den Natronsalzen, nur muss man dabei nicht ausser Acht lassen, dass es auch ein zweifach-weinsaures Natron giebt, welches nur 9 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung bedarf. Der im Handel vorkommende *Cremor tartari* enthält zugleich veränderliche Mengen von weinsaurer Kalkerde. Bucholz fand 14,3 Proc. darin. Vauquelin verglich mehrere Sorten mit einander und fand einen veränderlichen Gehalt von 5 bis 7 Proc. Dieses Salz scheidet sich bei der Sättigung des Salzes mit Kali nicht völlig aus. Der *Cremor tartari* kommt oft mit Sand, Thon u. dgl. m. verfälscht vor, was sich aber leicht entdecken lässt, wenn man ihn in einer warmen alkalischen Lauge auflöst, wo diese Körper ungelöst zurückbleiben.

2. *Neutrales weinsaures Kali* (*Tartarus tartarisatus*), $\dot{K}\bar{T}$, erhält man, wenn man das saure Salz vollkommen mit Kali sättigt. Es ist nicht sehr leicht zum Krystallisiren zu bringen, und schiesst aus der concentrirten Lösung nur langsam, aber gewöhnlich sehr regelmässig an; die Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Wasser, werden aber an der Luft feucht. Man raucht das Salz gewöhnlich bis zur Trockne ab. Es lässt sich in 4 Th. kalten, und beinahe in allen Verhältnissen kochenden Wassers auflösen. Von kochendem Alkohol braucht es zu seiner Auflösung 240 Th.

Weinsäure, *Borsäure* und *Kali* bilden zusammen ein eigenes Doppelsalz, welches den Namen *Cremor tartari solubilis* erhalten hat. Der französische *Codex medicamentarius* schreibt 5 Theile *Cremor tartari* gegen 1 Theil Borsäure vor, nach

Vogel aber werden 4 Th. *Cremor tartari* mit 1 Th. Borsäure gemengt und mit kochendem Wasser übergossen, das Gemenge löst sich dann nach einer Weile auf. Nach Duflos ist das richtige Verhältniss $15\frac{1}{2}$ Th. krystallisirte Borsäure und $47\frac{1}{2}$ Th. zweifach-weinsaures Kali, was 1 Atomgewicht von jedem entspricht. Man erhält ein saures Salz, welches sich nicht zur Krystallisation bringen lässt. Wenn dieses Salz in der Luft getrocknet wird, so erhält man ein Salzpulver, welches nur $4\frac{1}{2}$ Theil statt der angewandten 5 Theile wiegt, weil die Borsäure ihr Wasser fahren lässt, auch bei ihrer Vereinigung mit der überschüssigen Weinsäure im Weinstein zugleich das Wasser aus diesem austreibt, welches mit jenem zusammen $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil ausmacht. Wenn man die Lösung des Salzes bis zur starken Concentration abdampft, und dann kochend ausgiesst, so erstarrt sie zu einer durchsichtigen Masse, die an der Luft nicht feucht wird und 34 Proc. Wasser enthält, welches aber leicht daraus verdunstet. Es schmeckt und reagirt stark sauer. Es löst sich in $\frac{3}{4}$ kaltem und in $\frac{1}{4}$ seines Gewichts kochendem Wasser. Von den stärkeren Säuren wird es eben so wenig, als von Alkohol zerlegt. Neutrales weinsaures Kali bringt damit borsaures Kali und zweifach-weinsaures Kali hervor. Nach dem Brennen hinterlässt es basisch-borsaures Kali, welches mit kohlensaurem Kali gemengt ist. Es ist lange räthselhaft gewesen, wie die Zusammensetzung dieses Salzes zu betrachten sei. Dass in einem Salze, dessen Basis schon mit einer Säure übersättigt ist, eine andere schwächere Säure die Base mit der stärkeren sollte theilen können, scheint nicht wahrscheinlich, obgleich es diese Ansicht war, die sich zuerst darbot; aber wir haben seitdem gefunden, dass die Borsäure, gleich vielen der schwächeren Metallsäuren, die Eigenschaft hat, sich, als Salzbasis, mit stärkeren Säuren zu verbinden, woraus folglich hervorgeht, dass dieses Salz ein Doppelsalz von weinsaurem Kali mit weinsaurer Borsäure ist. Nach einer Analyse von Soubeiran würde dieses Salz so zusammengesetzt sein, dass das Kali und die Borsäure darin gleiche Quantitäten von Sauerstoff enthalten. Duflos aber hat gezeigt, dass dieses Salz zusammengesetzt ist aus: Weinsäure 61,824, Borsäure 16,223 und Kali 21,953, was folgender Formel entspricht: $\dot{K}\overline{T} + \ddot{B}\overline{T}$. Wird die Auflösung dieses Salzes mit noch mehr saurem weinsauren

Kali gekocht, so kann es noch einmal so viel, als es schon enthält, davon auflösen, ohne dass sich das aufgelöste beim Erkalten abscheidet; wird aber die Auflösung stark concentrirt, so krystallisirt das so aufgelöste wieder vollkommen heraus. — Dieses Salz wird als Arzneimittel angewendet.

Brenzweinsaures Kali, $\dot{K}_P\bar{T}$. Es bildet blättrige Krystalle, nimmt keinen Ueberschuss an Säure auf, ist in Alkohol unlöslich, wird in der Luft etwas feucht, und enthält, nach Gruner, 14,62 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser.

Citronensaures Kali, $\dot{K}\bar{C}$. Es zerfliesst an der Luft; es macht gewöhnlich einen Hauptbestandtheil eines Arzneimittels, der *Mixtura salina*, aus. Es giebt auch ein anderthalbcitronensaures, $\dot{K}^2\bar{C}^3$, und ein zweifach-citronensaures Kali, $\dot{K}\bar{C}^2$, beide zerfliesslich und gummiartig.

Aepfelsaures Kali. Das neutrale, $\dot{K}\bar{M}$, bildet eine zerfliessliche Salzmasse. Das *saure* giebt luftbeständige, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Brenzäpfelsaures Kali, $\dot{K}_P\bar{M}$, giebt farrenkrautähnliche Krystalle, die an der Luft gelinde feucht werden.

Bernsteinsaures Kali, $\dot{K}\bar{S}$, verwittert in der Wärme oberflächlich, wird aber in kalter Luft feucht und knistert auf glühenden Kohlen.

Ameisensaures Kali, $\dot{K}\bar{F}$, gleicht dem essigsauren, wird aber nicht so leicht feucht. Bei der Bereitung wird es so lange eingekocht, bis es nicht mehr raucht. Es wird nach dem Erkalten fest.

Cyansaures Kali, $\dot{K}\dot{C}y$. Es wird, nach Wöhler, erhalten, indem gleiche Theile von Wasser befreiten Cyaneisenkaliums und Mangansuperoxyds genau mit einander gemengt und zum schwachen Glühen erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird zu Pulver gerieben und mit Weingeist von 0,86 gekocht, der das Salz auszieht, welches beim Erkalten anschiesst. Der Weingeist, aus welchem es auskrystallisirt ist, wird aufs Neue mit der geglühten Masse gekocht, und diess so oft wiederholt, als er noch Krystalle absetzt. Das Salz wird sowohl von Wasser als Säuren zersetzt, wobei sich die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt, aus Gründen, die ich schon bei der Cyansäure Bd. II. p. 160

anführte, wo auch (p. 163) die anderen Bildungsarten dieses Salzes angegeben sind. Es krystallisirt in, dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättchen, schmeckt wie Salpeter, hält kein Wasser, und lässt sich in der Glühhitze in vor Luft und Feuchtigkeit verwahrten Gefässen schmelzen. Wird es mit Kalium zusammengeschmolzen, so verwandelt es sich ganz ruhig in ein Gemenge von Kali und Cyankalium, und schmilzt man es mit Schwefel zusammen, so erhält man ein Gemenge von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali.

Knallsaures Kali, $\dot{K}\dot{C}y$. Man erhält es, nach E. Davy, wenn eine Lösung von knallsaurer Baryterde mit schwefelsaurem Kali zersetzt, und die Lösung abgedampft wird. Es krystallisirt in kleinen, farblosen, geraden rhombischen Prismen, schmeckt süss und zusammenziehend, reagirt alkalisch, wird in der Luft feucht, ist unlöslich in Alkohol, zersetzt sich nicht bei längerer Aufbewahrung, wird aber bei gelindem Erhitzen gelb. Es explodirt mit starkem Knall und röthlicher Flamme sowohl durch Erhitzen, als durch Reiben, Stoss oder Berührung mit concentrirter Schwefelsäure.

Cyanursaures Kali, $\dot{K}\bar{C}y_{ur}$. Es wird erhalten, wenn Cyanursäure in einer Lösung von kaustischem Kali aufgelöst und Alkohol zugemischt wird, wobei sich das Salz in feinen, weissen Nadeln abscheidet. Beim Glühen wird es zersetzt, entwickelt kohlensaures Ammoniak und hinterlässt cyansaures Kali. Auch von Wasser wird es zersetzt, indem Kali abgeschieden und das saure Salz gebildet wird. *Zweifachcyanursaures Kali*, $\dot{K}\bar{C}y_{ur}{}^2$, setzt sich stets aus der Lösung in Wasser ab, selbst wenn sie einen Ueberschuss an Kali enthält. Es ist schwerlöslich und krystallisirt in kleinen glänzenden Würfeln. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt wasserhaltige Cyansäure, ein weisses, in Wasser unlösliches Sublimat, und hinterlässt cyansaures Kali.

Selensaures Kali, $\dot{K}\ddot{S}e$. Es wird gebildet, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Th. Selen mit 2 Th. Salpeter detoniren lässt, die Masse in Wasser löst und die Auflösung krystallisiren lässt. Es gleicht vollkommen dem schwefelsauren Kali und enthält, gleich diesem, kein Krystallwasser.

Selenigsaures Kali. 1. *Das neutrale*, $\dot{K}\ddot{S}e$, ist beinahe in allen Proportionen in Wasser auflöslich. Nach Abdampfung

bis zur Consistenz von Honig, überzieht es sich mit einer Salzrinde, die aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich auch am Boden des Gefässes ab. Es schiesst während des Erkaltens der Flüssigkeit nicht an, sondern es muss fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zu einer unebenen rauhen Salzmasse ein, die sich in der Luft ein wenig anfeuchtet. Im Feuer fliesst es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird weiss im Abkühlen. Dieses Salz ist in Alkohol nicht auflöslich. 2. *Zweifach-selenigsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{S}e^2$, schiesst nur langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten hat; sie bildet während der Abkühlung federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse anfüllen, so dass sie gesteht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird zum geringen Theil in Alkohol aufgelöst; unter fortgesetztem Glühen giebt es die überschüssige Säure ab. 3. *Vierfach selenigsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{S}e^4$, ist nicht zum Anschiessen zu bringen, und wenn es eingetrocknet wird, so zerfliesst es sehr schnell.

Tellursaures Kali. 1. *Neutrales*, $\dot{K}\ddot{T}e$. Sättigt man gepulverte Tellursäure oder eine concentrirte Lösung davon mit im Ueberschuss zugesetztem kaustischen oder kohlensauren Kali, so entsteht ein weiches, klebriges Coagulum, das in der Wärme schmilzt. Es ist das neutrale Salz, welches in der alkalischen Flüssigkeit schwerlöslich ist. Hat man kaustisches und nicht zu verdünntes Kali angewendet und löst das klebrige milchweisse Salz durch Erwärmen auf, so krystallisirt das neutrale Salz, wenn man die Flüssigkeit langsam bis unter 0^0 abkühlen lässt, so vollständig heraus, dass die Mutterlauge kaum mehr von Alkohol getrübt wird. Das Salz bildet Gruppen von kleinen, zusammengewachsenen Prismen. Es ist in Alkohol unlöslich, so dass es sich vermittelst Alkohol aus seiner Auflösung in Wasser niederschlagen lässt. Setzt man nicht zu viel und nur allmählig zu, so kann das Salz in öligen Tropfen niedergeschlagen werden, die nachher zu einer Zusammenhäufung von prismatischen Krystallen anschiessen. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Verdunstet man diese Lösung bei gelinder Wärme, so bekommt man eine durchsichtige, gesprungene, gummiähnliche, in Wasser wieder leicht

lösliche Masse. In dieser Gestalt erhält man das Salz stets, wenn man 1 Atomgewicht Tellursäure und 1 Atomgewicht kohlensaures Kali zusammen in Wasser auflöst und zur Trockne einkocht. Verdunstet man die Auflösung im leeren Raum über Schwefelsäure, so bleibt das Salz als eine Krystallkruste zurück, die an der Luft schnell feucht zu werden anfängt, ohne jedoch zu zerfliessen, weil sich nämlich kohlensaures und zweifach-tellursaures Kali bildet. Das neutrale Salz enthält 24,95 Proc. oder 5 Atome Krystallwasser.

2. *Zweifach-tellursaures Kali*, $\dot{K}\ddot{T}e^2$. Es bildet sich, wenn kohlensaures Kali ohne Hülfe von Wärme mit Tellursäure versetzt wird. Am sichersten erhält man es jedoch, wenn 2 Atomgewichte wasserhaltige Tellursäure und 1 Atomgewicht kohlensaures Kali zusammen in wenigem siedendheissen Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit langsam erkalten gelassen wird, wobei sich das meiste Salz in einer Art feinwolliger Krystallisation absetzt, die nach dem Trocknen ein weisses erdiges Ansehen hat. Auch bildet sich dieses Salz, wenn das neutrale in einem leicht bedeckten Gefässe stehen gelassen wird, wobei es Kohlensäure anzieht, und das saure sich in harten, aus kleineren Krystallen verwebten Körnern absetzt. Es schmeckt metallisch und etwas alkalisch, und reagirt alkalisch. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich, weit löslicher in kochendheissem. Verdunstet man die kochendheiss gesättigte Lösung im Wasserbade zur Trockne, so krystallisirt nichts daraus, sondern sie trocknet zu einer weissen, an den Rändern gummiähnlichen Masse ein. Das beim Erkalten krystallisirte Salz enthält 13,9 Proc. oder 4 Atome Wasser. Beim Erhitzen geht das Wasser weg, das Salz wird gelb bei einer Temperatur, die noch nicht zum Glühen reicht, und geht in ein vierfach-tellursaures Salz von der ^{a}Modification über, welches nun weder von Wasser noch von verdünnten Säuren gelöst wird. Aus der gelb gewordenen Masse zieht Wasser einen Antheil neutrales Salz aus.

Wird neutrales tellursaures Kali mit einer geringeren Menge einer Säure, als zur gänzlichen Zersetzung des Salzes erforderlich ist, versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der das eben beschriebene Salz ist; wird aber so viel Säure zugesetzt, dass die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, so

entsteht das gleich zu erwähnende, saurere Salz, und kommt noch mehr Säure hinzu, so klärt sich die Flüssigkeit wieder, indem das tellursaure Salz vollständig zerlegt ist. Ist diese Säure Essigsäure, und wird die Flüssigkeit verdunstet, so trübt sie sich wieder von einem sich abscheidenden sauren tellursauren Salze, und wird die Salzmasse bei etwa + 100° so lange eingetrocknet, als noch Essigsäure entweicht, so hat sich die Tellursäure mit der Basis wieder zu zweifach-tellursaurem Salz verbunden, welches zurückbleibt, wenn man das essigsaure Salz mit Alkohol von 0,85 auszieht.

3. *Vierfach-tellursaures Kali*, $\dot{K}\ddot{T}^4$. Dieses Salz bildet sich entweder, wenn Tellursäure und kohlensaures Kali in abgewogenen Mengen zusammen in kochendheissem Wasser aufgelöst werden, wo es beim Erkalten der Lösung, von Ansehen ähnlich dem vorhergehenden, anschiesst, oder wenn eine gesättigte Lösung von zweifach-tellursaurem Kali mit ein wenig Salpetersäure vermischt wird, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, der dieses Salz ist. Da es in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag beim Umschütteln wieder auf. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist es leicht und locker. Am leichtesten erhält man dieses Salz, wenn man tellurige Säure bei höchstens anfangender dunkler Glühhitze mit Salpeter schmilzt, in Wasser auflöst, mit einem schwachen Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, den Niederschlag einige Stunden lang damit macerirt, alsdann abfiltrirt und mit kaltem Wasser auswäscht, welches jedoch etwas davon auflöst. Dieses Salz enthält 8,25 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser, wovon beim Erhitzen die letzten Antheile nicht ausgetrieben werden können, ohne dass sich das Salz nicht gelb färbte, wo es alsdann die ^{a}Tellursäure enthält. Beim Glühen entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in vierfach-tellursaures Kali.

Bereitet man dieses Salz aus abgewogenen Quantitäten, deren vermischte Auflösung man im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so bleibt ein Theil des Salzes in kochendem Wasser völlig unlöslich zurück, was sich beim jedesmaligen Wiedereintrocknen erneuert. In freier Säure ist dieses pulverförmige Salz löslich, auch hat es dieselbe Zusammensetzung wie das vorhergehende. Das Wasser verliert es erst bei sehr hoher Temperatur, indem es zugleich in die gelbe Modification übergeht.

Schmilzt man, wie oben erwähnt, bei kaum merkbarem Glühen tellurige Säure mit Salpeter zusammen, und mischt dann, nachdem sich die tellurige Säure oxydirt hat, unter fortgesetztem Erhitzen nach und nach in kleinen Portionen gepulvertes zweifach-kohlensaures Kali hinzu, so lange als noch Aufbrausen entsteht, so löst sich das gelbe, vierfach-tellursaure Salz allmählig auf und das Salz wird klar. Selbst in kaltem Wasser ist es vollkommen löslich, und enthält nun ein Gemenge von tellursaurem mit salpeter- und salpetrigsaurem Kali. Selten ist es jedoch ganz frei von tellurigsaurem Salz.

Schmilzt man tellurige Säure mit Salpeter zusammen, bis sie sich zu einem klaren Liquidum darin aufgelöst hat, so entsteht nicht das neutrale Salz, sondern die Masse ist ein zusammengeschmolzenes Gemenge von zweifach-tellursaurem mit salpeter- und salpetrigsaurem Kali. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, in kochendheissem aber setzt es das zweifach-tellursaure Salz als ein weisses, körniges, in der kochenden, salpeterhaltigen Flüssigkeit unlösliches Salz ab, welches in reinem kochenden Wasser löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder absetzt. Auch dieses Salz enthält tellurige Säure, und um so mehr, je stärker die Hitze beim Schmelzen war. — Unter gewissen Umständen entsteht beim Zusammenschmelzen von telluriger Säure mit Salpeter noch eine andere Modification des obigen Salzes, die farblos, und weder in kochendem Wasser, noch Säure oder Alkali löslich ist. Beim Erhitzen wird dieses Salz gelb, schmilzt dann, entwickelt unter Kochen Sauerstoffgas und hinterlässt in Wasser lösliches zweifach-tellurigsaures Kali.

Erhitzt man tellurige Säure mit chlorsaurem Kali, so bildet sich, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Chlorgas, das gelbe vierfach-tellursaure Kali von der [a]Modification, welches beim Auslaugen der Masse mit Wasser zurückbleibt.

Wenn man tellurigsaures Kali ganz gelinde in einem Strom von Chlorgas erhitzt, so wird die Masse, unter Absorption des Gases, citronengelb, und hinterlässt nach dem Behandeln mit Wasser das gelbe vierfach-[a]tellursaure Kali ungelöst zurück. Dieses gelbe Salz beruht auf einem sehr kräftigen Verwandtschaftsgrad; es wird auch gebildet, wenn die wasserhaltige Tellursäure mit einem anderen Kalisalz, z. B. Salpeter

oder Chlorkalium, innig vermischt und sehr gelinde, lange nicht zum Glühen erhitzt wird. Dieses Salz ist in Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und kaustischem Alkali von mässiger Concentration und bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Es wird von schmelzendem Kalihydrat, so wie nach lange anhaltendem Kochen von Salpetersäure aufgelöst; in beiden Fällen aber geht die [a]Tellursäure in die [b]Säure über.

Tellurigsaures Kali. 1. *Neutrales*, $K\ddot{T}e$. Die Neigung der tellurigen Säure, Salze von verschiedenen Sättigungsgraden zu bilden, ist Ursache, dass man auf nassem Wege selten ein Salz auf einem bestimmten Sättigungsgrad hervorbringen kann; um so sicherer gelingt diess aber auf trocknem Wege, durch Zusammenschmelzen von richtig abgewogenen Quantitäten der Bestandtheile. Schmilzt man abgewogene Mengen von telluriger Säure und kohlensaurem Kali, letzteres im Ueberschuss, zusammen, und wägt die geschmolzene Masse, so findet man, dass für jedes Atomgewicht tellurige Säure ein Atomgewicht Kohlensäure weggegangen ist. Schmilzt man ein Atomgewicht tellurige Säure mit 1 Atomgewicht kohlensaurem Kali zusammen, indem man die Masse, um das Spritzen zu verhüten, langsam erhitzt, so erhält man eine in der Glühhitze schmelzende Verbindung, welche nach dem langsamen Erkalten zu einer Verwebung von grösseren und regelmässigen Krystallen erstarrt, die sich in der erkalteten Masse leicht von einander trennen lassen, oder es lässt sich wenigstens die Masse nach den Blätterdurchgängen der Krystalle spalten. Vom kalten Wasser wird das Salz etwas langsam aufgelöst, schneller vom warmen; beim Verdunsten in einer kohlensäurefreien Atmosphäre über Schwefelsäure concentrirt sich die Lösung fast bis zur Syrupsconsistenz, worauf das Ganze zu einer körnigen, in offener Luft nicht zerfliesslichen Masse krystallisirt. Das Salz reagirt alkalisch und schmeckt kaustisch. In Auflösung zieht es aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in eine der folgenden Sättigungsstufen.

2. *Zweifach-tellurigsaures Kali*, $K\ddot{T}^2$, erhält man durch Zusammenschmelzen abgewogener Quantitäten von Säure und kohlensaurem Kali. Das Salz schmilzt schon bei kaum sichtbarer Glühhitze und krystallisirt ausgezeichnet stark beim Erstarren. Die Masse ist farblos, halbdurchscheinend, im Schmelzen ist sie gelb. Von Wasser wird dieses Salz zer-

setzt. Kaltes Wasser lässt ein weisses Pulver ungelöst zurück, von kochendem Wasser aber wird es vollkommen aufgelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiesst ein körniges Salz an, welches vierfach-tellurigsaures Kali ist. Diess hat darin seinen Grund, dass das Salz nicht in kalter Auflösung existiren kann, sondern zerlegt wird in neutrales Salz, welches aufgelöst bleibt, und in vierfach-saures, welches sich absetzt. Es kann jedoch auch auf nassem Wege erhalten werden, indessen nur aus einer heissen Auflösung, wenn man es nämlich mit vielem aufgelösten neutralen Salz vermischt und im Wasserbade abdunstet; das zweifach-tellurigsaure Salz krystallisirt dann auf den Wänden des Gefässes in Gestalt einer harten, festsitzenden Krystallkruste, erkennbar an seiner Eigenschaft, von kaltem Wasser zersetzt, und von kochendem unverändert aufgelöst zu werden.

3. *Vierfach-tellurigsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{T}^4$. Dieses Salz wird erhalten, wenn geschmolzene und gepulverte tellurige Säure eine Zeit lang mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, kochendheiss filtrirt und langsam erkalten gelassen wird. Das Salz setzt sich in Krystallkörnern ab; durch Verdunsten der Mutterlauge erhält man noch mehr. Es hat ein perlmutterartiges Ansehen, und unter dem Microscop erscheinen die Körner als einzelne oder zusammengewachsene kurze, sechsseitige Prismen oder Tafeln. Die Ursache der Bildung dieses Salzes ist, dass die tellurige Säure die Kohlensäure nur bis zur Bildung von zweifach-tellurigsaurem Kali auszutreiben vermag, dessen kochendheisse Auflösung sich, wie oben erwähnt ist, beim Erkalten in vierfach-saures und in neutrales Salz zersetzt, welches letztere aufgelöst bleibt. Das vierfach-saure Salz lässt sich nicht ohne Zersetzung wieder in Wasser auflösen. Kaltes Wasser zieht daraus neutrales und zweifach-tellurigsaures Kali aus und lässt wasserhaltige tellurige Säure zurück, von der Form der Krystalle, nur etwas aufgequollen und gelatinirt. Wird es dagegen mit Wasser gekocht, so löst dieses zweifach-saures Salz auf und lässt eine Menge telluriger Säure als ein schweres Pulver zurück. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt wieder vierfach-tellurigsaures Kali. Dieses Salz enthält 4 Atome Wasser. Beim Erhitzen bläht es sich wie Borax auf, nur schwächer, indem das Wasser entweicht, worauf es bei anfangendem

Glühen zu einem gelben Liquidum schmilzt, das beim Erkalten zu einem klaren, farblosen Glas erstarrt, welches sich mit kochendem Wasser wie das krystallisirte Salz verhält. Die bei diesen Versuchen nach dem Auskochen mit Wasser zurückbleibende tellurige Säure enthält noch eine Spur der Basis, die aber nicht mehr als $\frac{1}{3}$ Procent beträgt.

Arseniksaures Kali. Das *neutrale* Salz, $\dot{K}^2\ddot{A}s$, entsteht, wenn Arseniksäure mit Kali gesättigt wird. Es bildet eine nicht krystallisirende, zerfliessende Salzmasse. Es wird auch erhalten, wenn arsenige Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei die Säure auf Kosten des Wassers oxydirt, und Wasserstoffgas entwickelt wird. Gegen das Ende der Operation erhält man auch zuweilen metallisches Arsenik.

Zweifach-arseniksaures Kali, $\dot{K}\ddot{A}s$, erhält man, wenn man zur Auflösung des neutralen eben so viel Arseniksäure setzt, wie dieses vorher enthielt, oder wenn diese Quantität unbekannt ist, so viel, dass ein hinein getauchtes Lackmuspapier nach dem Trocknen die Röthe behält. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so erhält man grosse und schöne Krystalle, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist. Diese Krystalle sind in der Luft unveränderlich. Werden sie in Wasser aufgelöst, so wird das Lackmuspapier von der Auflösung geröthet, aber es nimmt während des Trocknens seine blaue Farbe wieder an. Die Auflösung dieses Salzes schlägt die Erdsalze nicht nieder, weil die sauren arseniksauren Erdsalze im Wasser auflöslich sind. Man erhält dieses Salz gleichfalls, wenn man Salpeter mit einem gleichen Gewicht arseniger Säure mischt und die Masse bis zum Glühen erhitzt, sie in Wasser auflöst und zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, welches 2 Atome beträgt.

Basisches arseniksaures Kali, $\dot{K}^3\ddot{A}s$, entsteht, wenn das neutrale mit Kalihydrat versetzt und durch Abdampfen stark concentrirt wird. Das basische Salz krystallisirt, nach Graham, in feinen, in der Luft schnell zerfliesslichen Nadeln.

Arsenigsaures Kali, $\dot{K}^2\ddot{A}s$. Es wird erhalten, wenn kaustisches Kali bis zur Sättigung mit arseniger Säure digerirt wird. Es krystallisirt nicht, und trocknet zu einer Salzmasse ein.

Chromsaures Kali. 1. *Neutrales*, $\dot{K}\ddot{C}r$. Es wird im Grossen gewonnen durch Zusammenschmelzen von gemahlenem Chromeisenstein mit Salpeter. (Vergleiche Bd. III. pag. 85.) Die gelbe Flüssigkeit, welche durch Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten wird, dampft man bis zur Krystallisation ab, wobei das Salz anschiesst, welches man durch wiederholte Krystallisation reinigt. Es bildet citronengelbe, klare Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis. Beim Erwärmen wird es roth, erkaltet nimmt es seine gelbe Farbe wieder an. Seine Auflösung hat grosse Neigung zum Effloresciren, und bildet beim schnellen Eintrocknen eine gelbe Salzmasse. Dieses Salz hat eine so stark färbende Kraft, dass es, nach Thomson's Versuchen, das 40,000fache seines Gewichts Wasser merklich gelb macht, und wird es mit 20mal so viel Salpeter gemischt, in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation des Salpeters eingedampft, so färbt sich dieser eben so gelb, wie das chromsaure Salz selbst. Es hat einen bitteren, unangenehmen Geschmack, der ganze 24 Stunden im Munde zurückbleibt. Es reagirt alkalisch. Es löst sich in kochendheissem Wasser in allen Verhältnissen auf, und 100 Th. Wasser, von $+ 15^0$ Temperatur, lösen $48\frac{1}{3}$ davon auf; durch diese grosse Auflöslichkeit erhält man die Verbindung, nachdem man das Chromeisen mit Salpeter geschmolzen hat und aus der Auflösung der geschmolzenen Masse den Salpeter hat herauskrystallisiren lassen, ziemlich rein. Im Alkohol ist es unauflöslich. Es enthält kein Wasser. Es schmilzt sehr schwer bei einer höheren Temperatur, und leuchtet mit grüner Farbe, so lange es geschmolzen ist.

2. *Zweifach-chromsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{C}r^2$. Man erhält es, wenn die Auflösung des vorhergehenden mit einer Säure, z. B. Salpetersäure, versetzt und durch Verdunsten concentrirt wird. Es krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen und Tafeln von einer schönen, tief gelblich-rothen Farbe. Es schmilzt leicht und krystallisirt, nach Mitscherlich, beim Erkalten in derselben Form wie auf dem nassen Wege; wenn aber die Krystalle bis zu einem gewissen Grade erkaltet sind, zerfällt die ganze Masse wieder zu Pulver, welche Erscheinung am Umkreise anfängt und ziemlich rasch bis zur Mitte sich fortpflanzt. Das Salz schmeckt metallisch und bitter. Wasser von $+ 15^0$ löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts auf; von Alkohol wird

es nicht aufgelöst. Es verträgt eine starke Hitze, ohne zersetzt zu werden, giebt aber bei völliger Weissglühhitze Sauerstoffgas und hinterlässt ein Gemenge von neutralem Salz und grünem Chromoxyd. Mit Kohlenpulver erhitzt, detonirt es schwach, indem das eine Säure-Atom zerstört wird. Wird aber das Gemenge sehr stark erhitzt, so bekommt man kohlensaures Kali und grünes Chromoxyd. Ammoniak absorbirt dieses Salz, nach H. Rose, nicht. Dieser Umstand scheint unerwartet zu sein, beruht aber wahrscheinlich darauf, dass das Salz kein Wasser enthält.

Vanadinsaures Kali. 1. *Neutrales*, $\dot{K}\ddot{V}$. Es ist in Wasser sehr löslich. Durch freiwillige Verdunstung gesteht die fast syrupdicke Auflösung zu einer Salzmasse, die zuletzt undurchsichtig und matt weiss wird. Wie die meisten vanadinhaltigen Salze löst es sich nur sehr langsam in kaltem Wasser auf, und es bleibt lange Zeit ein Theil des Salzes wie eine weisse Erde im Wasser liegen. In kochendem Wasser löst es sich schneller. Es ist sehr schmelzbar. Ich kann nicht mit Bestimmtheit angeben, ob das feste Salz in gefärbtem Zustande existiren kann. Die Färbung, die ich beobachtete, kann der Gegenwart einer sehr kleinen Menge des zweifach-sauren Salzes zugeschrieben werden. Wenn sich das Salz färbt, so fängt die bis zu einem gewissen Grade gefärbte, anfänglich farblose Auflösung an gelb zu werden und verwandelt sich zuletzt in eine blassgelbe Masse. Diese Erscheinung zeigt sich nur beim freiwilligen Verdunsten.

2. *Zweifach-vanadinsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{V}^2$. Man kann es erhalten, wenn man das neutrale mit Vanadinsäure verbindet, sowohl auf trocknem als nassem Wege. Am besten erhielt ich es folgendermaassen: Man löst das neutrale Salz, wenn es auch überschüssiges Kali enthält, in Wasser auf, und fügt eine Quantität concentrirter Essigsäure hinzu, die grösser ist, als zur Sättigung der Hälfte des Alkalis erforderlich ist; nachdem man das Gemisch wohl umgerührt, und, wenn es zu verdünnt war, durch Verdunsten concentrirt hat, schlägt man das zweifach-vanadinsaure Kali durch Alkohol nieder. Den Niederschlag wäscht man mit Alkohol aus, löst ihn in kochendem Wasser auf und lässt die Auflösung langsam erkalten. Das Salz krystallisirt in breiten Blättern von sehr

schöner orangegelber Farbe. Stört man die Krystallisation, so setzt es sich in kleinen gelben Krystallschuppen ab, die fast metallischen Glanz besitzen und ihn auch nach dem Trocknen behalten. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, aber sehr löslich in siedendem, so dass beim Erkalten der grösste Theil des Salzes herauskrystallisirt. Es enthält 10,42 Proc. oder 3 Atome Krystallwasser. Nachdem es dasselbe verloren hat, ist es matt und ziegelroth. In Alkohol ist es unlöslich, der es aus dem Wasser in Gestalt eines citronengelben Pulvers niederschlägt.

Vanadinigsaures Kali, $\dot{K}\ddot{V}$. Es entsteht leicht, wenn man eine heisse Lösung von schwefelsaurem Vanadinoxyd oder von Vanadinchlorür mit einem kleinen Ueberschuss von kaustischem Kali versetzt, und die braune Flüssigkeit in einem vollen und wohl verschlossenen Gefäss langsam erkalten lässt. Nach und nach krystallisirt das vanadinigsaure Salz in bräunlichen, glänzenden Schuppen, während dessen die Auflösung eine hellere Farbe bekommt, so dass sie zuletzt durchsichtig und wenig gefärbt ist. Nachdem man die Krystalle von der Mutterlauge geschieden hat, wäscht man sie mit wasserfreiem Alkohol ab und trocknet sie auf die Art, dass man sie zwischen zusammengelegtem Löschpapier presst. In der Luft hält sich das trockne Salz gut; es hat dann, wiewohl braun gefärbt, einen margarinartigen Glanz. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung ist so stark gefärbt, dass sie kaum durchsichtig ist. Kaustisches Kali schlägt das Salz in Gestalt eines braunen Pulvers nieder, welches sich mit Hülfe der Wärme wieder in der Flüssigkeit auflöst und beim Erkalten wieder krystallisirt. Die alkalische Flüssigkeit behält dabei eine gelbliche Farbe. In Berührung mit der Luft verwandelt sich die Auflösung nach wenigen Tagen in farbloses vanadinsaures Salz.

Molybdänsaures Kali, $\dot{K}\ddot{M}o$. Es ist in Wasser leicht löslich, und schiesst in luftbeständigen Krystallen an. Es hat einen metallischen, zusammenziehenden Geschmack. Säuren fällen daraus ein saures Salz, welches in 4 Th. kochendem Wasser auflöslich, leicht schmelzbar, und nach dem Erkalten gelb ist. Wird Chlor in eine concentrirte Auflösung von molybdänsaurem Kali geleitet, so wird, unter Bildung von chlorigsaurem Kali, ein weisses Salzpulver gefällt, welches

ein

ein *zweifach-molybdänsaures Kali* zu sein scheint. Es wird von kaltem Wasser sehr schwer, aber von kochendem augenblicklich aufgelöst. Beim Erkalten setzt die Auflösung ein Salz mit einem noch grösseren Säure-Ueberschuss ab, das nicht von kochendem Wasser aufgelöst wird.

Wolframsaures Kali, $\dot{K}\ddot{W}$, wird erhalten, wenn man Wolframsäure in kochender Kali-Auflösung auflöst; es wird beim Abdampfen als ein weisses Pulver, oder in kleinen Krystallen niedergeschlagen. Es hat einen brennenden alkalischen Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich und nimmt aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Zusatz einer Säure wird *saures wolframsaures Kali* aus der Auflösung niedergeschlagen. Dieses letztere Salz wird in 20mal so viel kochendem Wasser aufgelöst, hat einen eigenen sauren Geschmack, und röthet das Lackmuspapier. Scheele sah es anfangs für die reine Säure an.

Antimonsaures Kali, $\dot{K}\ddot{S}b$, wird am leichtesten erhalten, wenn 1 Theil Antimon oder Schwefelantimon mit dem 6fachen Gewicht Salpeter gemischt und detonirt wird. Die Masse wird zuerst mit kaltem Wasser ausgelaugt und darauf mit Wasser gekocht, wobei der Rückstand unter fortgesetztem Kochen zersetzt wird. Wasser löst also ein neutrales Salz auf, und ein saures Salz bleibt unaufgelöst zurück. Die Auflösung in Wasser ist farblos und hat einen schwachen, metallischen, aber gar nicht alkalischen Geschmack, wenn die Masse im Anfange richtig ausgelaugt war. Sie reagirt auch kaum merklich alkalisch. Zur Consistenz von Honig abgedampft, bildet sie an der Oberfläche eine dünne Haut von kleinen Krystallkörnern, und wenn man sie dann erkalten lässt, so gesteht sie zur weissen Salzmasse; aber wenn statt dessen die Abdampfung fortgesetzt wird, so trocknet sie zur honiggelben, durchsichtigen, hier und da geborstenen Masse ein, die zuletzt, nach dem Verjagen der ganzen Quantität des darin enthaltenen Wassers, wieder weiss wird. Sie löst sich in kaltem Wasser nur langsam, aber in kochendem bald und vollkommen auf. Von allen Säuren, auch von der Kohlensäure, wird sie niedergeschlagen, und der Niederschlag ist *zweifach-antimonsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{S}b^2$. Man erhält dieses Salz auch bei der Bereitung des neutralen, wobei es vom kochen-

den Wasser nicht aufgelöst wird. In den Officinen hat man ein Präparat, welches vormals *Calx antimonii elota* genannt wurde, und welches man erhält, wenn 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Th. Salpeter geglüht und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Es enthält sowohl saures antimonsaures, als saures antimonigsaures Kali. Die Pharmacopöe schreibt vor, dass die Masse bei der Bereitung nicht schmelzen darf. Diess darf desswegen nicht geschehen, weil sonst die noch nicht zersetzte Salpetersäure von der Antimonsäure ausgejagt wird, und ein neutrales Salz gebildet werden würde, wovon der grösste Theil sich beim Waschen auflösen würde.

Antimonigsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{S}}b$, wird erhalten, wenn man antimonige Säure mit überschüssigem kaustischen oder kohlensauren Kali schmilzt, die erhaltene Masse mit Wasser übergiesst, das Unaufgelöste einige Male mit kaltem Wasser auswäscht, und sie dann mit Wasser kocht. Beinahe alle metallischen Säuren, die in Wasser schwerauflöslich sind, wie die Antimonsäure, die Wolframsäure, die Tantalsäure, haben die Eigenschaft, dass ihre Verbindungen mit Alkali sich in einer Flüssigkeit, die überschüssiges Alkali enthält, beinahe gar nicht auflösen lassen, und dieses kann also durch Wasser davon ausgezogen werden. Der Rückstand giebt nachher dem Wasser, worin er gekocht wird, ein neutrales Salz ab, welches durch Abdampfen nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, sondern zur gelblichen Salzmasse eintrocknet, die in Wasser sich wieder auflösen lässt, und zugleich alkalisch und metallisch schmeckt. Säuren, sogar Kohlensäure, schlagen daraus *saures antimonigsaures Kali* nieder, welches von überschüssiger Säure zersetzt wird.

Antimonoxyd-Kali, $\dot{K}\ddot{S}b$, ist ein körniges, in Wasser schwerlösliches Salz, dessen ich schon beim Antimonoxyd erwähnte. Es ist in einem gewissen Grade in einer kochenden alkalischen Flüssigkeit löslich, woraus es sich beim Erkalten körnig absetzt. Durch Auswaschen wird es allmählig zersetzt, bis, nach Brandes, der Rückstand nur $6\frac{1}{3}$ Proc. Kali enthält. Es ist im Kermes minerale, so wie er gewöhnlich bereitet wird, mechanisch eingemengt enthalten (Bd. III. p. 140) und verliert beim Auswaschen desselben einen grossen Theil seines Kaligehalts.

Tantalsaures Kali. Es entsteht, wenn Tantalsäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen, die Masse darauf zu Pulver gerieben und in Wasser aufgelöst wird. Dabei nimmt dieses das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auf, in dessen Auflösung das tantalsaure Kali beinahe unauflöslich ist. Das Unaufgelöste wird einige Male mit ein wenig kaltem Wasser abgespült, wonach es in kochendheissem Wasser aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung in einem Destillationsapparat ab, so erhält man eine Salzmasse, aber keine Krystalle. Das Salz löst sich wieder in Wasser auf; es hat einen schwachen, etwas metallischen, unangenehmen Geschmack. Seine Auflösung wird von allen Säuren, sogar von der Kohlensäure, niedergeschlagen.

Titansaures Kali wird erhalten, wenn fein gepulvertes kohlensaures Kali mit Titansäure vermischt und im Platintiegel so lange geschmolzen wird, als noch Gasentwickelung stattfindet. War das Kalisalz im Ueberschuss, so findet man nach dem Erkalten zwei getrennte Lagen, von welchen die obere kohlensaures, und die untere titansaures Kali ist. Das letztere wird von Wasser zersetzt, welches den grössten Theil des Alkalis auflöst und die Titansäure mit einer geringeren Menge Kalis verbunden zurücklässt. Schmilzt man vor dem Löthrohr Titansäure und kohlensaures Kali in solcher Proportion zusammen, dass sie titansaures Kali bilden, so erhält man eine klare gelbe Kugel, die zu einem dunkelgrauen Glase krystallisirt, dabei aber im Augenblick des Erstarrens, nachdem sie schon zu glühen aufgehört hat, in Folge des plötzlichen Freiwerdens der gebundnen Wärme, sich wieder bis zum vollen Glühen erhitzt.

Uransaures Kali. Es bildet sich, wenn ein Uranoxyd-Salz mit kaustischem Kali im Ueberschuss gefällt wird. Es ist ein gelbes Pulver, welches in der Glühhitze gebundenes Wasser verliert und gelbroth wird. Es entsteht auch, wenn Uranoxyd mit kohlensaurem Kali geschmolzen und der Ueberschuss des letzteren mit Wasser ausgezogen wird.

Mangansaures Kali, $K\ddot{M}n$. Man erhält es, nach Mitscherlich, wenn 1 Th. Mangansuperoxyd mit 2 bis 3 Th. Kalihydrat ohne Luftzutritt zum Glühen erhitzt wird. Die Masse ist nach dem Erkalten grün; sie wird mit Wasser aus-

gezogen und hinterlässt dabei ein braunes Pulver, welches aus Oxyd- und Superoxyd-Hydrat besteht, nach Mitscherlich's Vermuthung vielleicht in bestimmter Verbindung. Man lässt die Flüssigkeit sich klären, giesst sie ab, denn durch die reducirende Wirkung des Papiers würde sie beim Filtriren zersetzt werden, und verdunstet sie dann über Schwefelsäure im luftleeren Raum, wobei das Salz in schönen grünen Krystallen anschiesst, gemengt mit Krystallen von kohlensaurem Kali in einer Mutterlauge von Kalihydrat. Man giesst diese ab und legt die Krystalle auf einen reinen und trocknen Ziegelstein, welcher das Hydrat, so wie das wieder zerflossene kohlensaure Kali einsaugt und die grünen Krystalle zurücklässt. Sie haben dieselbe Krystallform wie schwefelsaures Kali. In trockner Luft lassen sie sich aufbewahren. Dieses Salz kann nicht unverändert von Wasser aufgelöst werden, nur von einer kaustischen Lauge wird es aufgelöst. Aber auch in dieser Auflösung wird es durch Verdünnung zersetzt, und die grüne Farbe der Auflösung geht durch alle Stufen von Blau und Violett in Roth über. Daher wurde dieses Salz von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt. Eine grüne Auflösung dieses Salzes wird zuweilen durch Erwärmen roth und bleibt auch so beim Erkalten, aber beim Umrühren wird sie wieder grün. — Wird mangansaures Kali mit Wasser übergossen, so bildet sich eine rothe Auflösung von übermangansaurem Kali und ein schwarzer krystallinischer Niederschlag, der ebenfalls ein Kalisalz ist, und aus Mangansuperoxyd und Kali in einem noch nicht bestimmten Verhältniss besteht. Wasser zieht das Kali aus und lässt Superoxydhydrat zurück.

Uebermangansaures Kali, $\dot{K}\dddot{M}n$, wird erhalten, wenn Mangansuperoxyd bei Luftzutritt mit gleichen Theilen Kalihydrat oder mit der doppelten Menge Salpeter bei voller Glühhitze zusammengeschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen, und wenn die Lösung grün ist, mit ein wenig Salpetersäure versetzt, bis sie roth wird. Nachdem sie sich geklärt hat, wird sie abgegossen und langsam zur Krystallisation abgedampft. Dieses Salz erhält man auch, nach Wöhler, wenn Mangansuperoxyd mit einem Gemenge von Kalihydrat und chlorsaurem Kali erhitzt wird. Man bringt über der Spirituslampe chlorsaures Kali zum

Schmelzen und legt alsdann einige Stücke Kalihydrat hinein, die sich darin klar auflösen. In dieses schmelzende Gemisch schüttet man fein geriebenen Braunstein. Er wird augenblicklich mit einer prächtig grünen Farbe aufgelöst. Nachdem man einen Ueberschuss von Braunstein zugesetzt hat, um wo möglich alles Kali mit Mangansäure zu sättigen, erhitzt man die Masse zuletzt so stark, dass alles überschüssige chlorsaure Kali zersetzt werden kann. Sie besteht nun aus einem Gemenge von mangansaurem Kali, Chlorkalium und überschüssigem Braunstein. Von Wasser wird sie mit tief grüner Farbe aufgelöst. Man kocht sie mit Wasser aus, wobei die Mangansäure in Uebermangansäure verwandelt wird, und man eine von übermangansaurem Kali prachtvoll rothgefärbte Auflösung erhält, die man noch heiss von dem Bodensatz klar abgiesst. Beim Erkalten oder ferneren Verdunsten krystallisirt das übermangansaure Kali in scharfen glänzenden Krystallen heraus, und zuletzt schiesst in der rothen Auflösung farbloses Chlorkalium an. — Auf nassem Wege bildet sich das übermangansaure Kali, wenn ein Mangansalz mit einem Gemisch von zweifach-kohlensaurem und chlorigsaurem Kali versetzt und gelinde digerirt wird. Jedoch schlägt sich auf diese Weise das meiste Mangan als Superoxyd nieder.

Die Krystalle des übermangansauren Kalis, selbst die kleinsten, sind so intensiv roth, dass sie schwarz aussehen, mit einem metallisch grünen Reflex; aber ihr Pulver ist tief purpurroth. An der Luft werden sie gewöhnlich dunkelstahlblau, ohne sich sonst zu verändern. Sie haben dieselbe Krystallform wie das überchlorsaure Kali. Indem sie sich auflösen, ertheilen sie dem Wasser eine prächtig purpurrothe Farbe. Diese Farbe ist so intensiv, dass eine sehr kleine Menge Salz eine grosse Quantität Wasser zu färben vermag. Bei + 15° enthält eine gesättigte Lösung 0,06 ihres Gewichts von diesem Salz. Wird das Wasser, worin das Salz aufgelöst ist, mit der geringsten Menge einer organischen Substanz vermischt, so wird die Uebermangansäure reducirt, es schlägt sich Superoxydhydrat nieder, und die Flüssigkeit wird, nach Umständen, grün oder farblos. Verdünnte Auflösungen verlieren bald ihren Gehalt an Uebermangansäure durch zufällig hineinfallenden Staub. Um dieses Salz umzukrystallisiren,

thut man am besten, es in einer Lauge von kaustischem Kali aufzulösen und im luftleeren Raume abzudampfen.

In der Glühhitze wird das übermangansaure Kali zersetzt, giebt Sauerstoffgas, und hinterlässt ein Gemenge von mangansaurem Kali und Superoxydkali, welche eine grüne Auflösung bilden. Mit brennbaren Körpern zersetzt es sich mit der grössten Leichtigkeit und verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich dem salpetersauren und chlorsauren Kali. In Wasserstoffgas bis zu + 160° rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Feuererscheinung und giebt ein Gemenge von Kalihydrat und Manganoxydul. Phosphor detonirt damit heftig schon bei + 70° oder beim Zusammenreiben. Schwefel, mit gleichen Theilen übermangansaurem Kali gemengt, explodirt bei + 177° mit Flamme; durch Zusammenreiben beider entstehen einzelne, weniger heftige Detonationen. Kohle, Arsenik, Antimon verbrennen erst beim Erhitzen mit dem Salz.

Uebermangansaures und *überchlorsaures Kali.* Als Salze von isomorphen Säuren können beide, nach Wöhler's Beobachtung, in allen Proportionen zusammenkrystallisiren. Löst man in einer kochendheiss gesättigten Auflösung von überchlorsaurem Kali nur ganz wenig übermangansaures Salz auf, so erhält man beim Erkalten das erstere Salz in Krystallen von einer sehr schön rubinrothen Farbe angeschossen. Bei ungefähr gleichen Theilen beider Salze werden die Krystalle so intensiv roth, dass sie schwarz aussehen. In dieser Verbindung mit dem überchlorsauren scheint das übermangansaure Kali in Auflösung weit beständiger zu sein, als für sich allein.

C. Schwefelsalze von Kalium.

Kalium-Sulfhydrat (Schwefelwasserstoff-Kalium, Hydrothionkali), $\dot{K}\dot{H}$. Diese Verbindung kann sowohl auf trocknem als nassem Wege bereitet werden. Auf trocknem Wege wird sie erhalten, wenn metallisches Kalium in überschüssigem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Das Metall verbrennt, nach Gay-Lussac's und Thénard's Versuchen, mit einem lebhaften Feuer; ein Theil des Schwefelwasserstoffgases wird zerlegt und dessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, indem ein anderer Theil unzerlegt mit dem Schwefelkalium verbunden

wird. Auf eine leichtere Art wird es folgendermaassen bereitet: Wasserfreies kohlensaures Kali wird in eine tubulirte Retorte gelegt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Retorte geleitet. Wenn die atmosphärische Luft vom Schwefelwasserstoffgase ausgetrieben ist, erhitzt man die Retorte, bis das Salz zu glühen anfängt. Es wird vom durchströmenden Gas zersetzt, die Masse wird schwarz und kommt in's Kochen, welches so lange fortfährt, als noch ein Theil kohlensaures Kali unzersetzt ist. Man fährt so lange fort, die Masse im Schwefelwasserstoffgas zu erhitzten, als noch etwas Wasser dem entweichenden Gase folgt, oder so lange, als das Kochen anhält. Man lässt dann das Gas fortwährend durchströmen, bis dass der Apparat kalt geworden ist. Das erhaltene Salz, welches im geschmolzenen Zustande schwarz erscheint, wird nach dem Erkalten weiss, oder, wenn die Luft nicht vollkommen abgehalten war, schwach gelblich und krystallinisch. Das Schwefelkalium ist darin mit Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältniss verbunden, dass beide gleichviel Schwefel enthalten.

Auf nassem Wege bereitet man diese Verbindung folgendermaassen: In eine tubulirte Retorte giesst man eine Auflösung von reinem, kohlensäurefreiem Kalihydrat. Die atmosphärische Luft der Retorte wird erst mit einem Strom von Wasserstoffgas verjagt, und dann wird Schwefelwasserstoffgas so lange in die Flüssigkeit hineingeleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Nun vertauscht man wieder das Schwefelwasserstoffgas mit reinem Wasserstoffgas und dampft, während des Durchströmens des Wasserstoffgases, sowohl das überschüssige Schwefelwasserstoffgas als das Wasser ab, bis dass die rückständige Auflösung die Consistenz eines Syrups erhalten hat. Man verschliesst die mit Wasserstoffgas angefüllte Retorte, und lässt sie langsam erkalten. War die Luft vollkommen ausgeschlossen, so ist die Flüssigkeit ganz ungefärbt; hat die Luft aber Zugang gehabt, so enthält sie eine kleine Menge des zweiten Schwefelkaliums, wodurch sie blassgelb erscheint. Die reine Verbindung schiesst in grossen, ungefärbten, 4- oder 6seitigen Prismen mit 4- oder 6seitiger Zuspitzung an. Sie hat einen scharfen, alkalischen, bittern Geschmack, wird in der Luft feucht und in eine syrupsdicke Flüssigkeit verwandelt, von welcher die meisten Körper

grün gefärbt werden, doch verschwindet diese Farbe nach einer Weile wieder. Sie löst sich leicht in Alkohol. Säuren und pulverförmige elektronegative Schwefelmetalle treiben das Schwefelwasserstoffgas mit Brausen davon aus. Auch gepulverter Schwefel treibt nach und nach aus einer concentrirten Auflösung den Schwefelwasserstoff aus, und das Schwefelkalium wird im Maximum geschwefelt. Nach Thénard's Versuchen treibt in der Wärme der Schwefel den Schwefelwasserstoff in Gasform aus; aber umgekehrt, wird in einer verdünnten, kalten Auflösung des höchsten Schwefelkaliums der Schwefel wenigstens zum Theil niedergeschlagen, wenn ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird.

Kalium-Sulfocarbonat, $\dot{K}\overset{''}{C}$. Man erhält es am leichtesten so, dass man Schwefelkalium in wenig Alkohol auflöst und darauf so lange Schwefelkohlenstoff zusetzt, als noch die Flüssigkeit etwas aufnimmt. Sie trennt sich dabei in drei Schichten, von welchen die unterste syrupsdick ist und das Sulfocarbonat enthält; die zweite aber ist überschüssiger Schwefelkohlenstoff, und die oberste enthält Hepar, Schwefel und Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Dieses Salz wird auch erhalten, indem das durch Zersetzung von schwefelsaurem Kali mittelst Kohle gewonnene Schwefelkalium in einer concentrirten Auflösung mit Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss vermischt und in einer angefüllten und verkorkten Flasche bei + 30° digerirt wird, bis die Schwefelbasis gesättigt ist. Mit kaustischem Kali geht die Vereinigung schwierig und die Auflösung enthält dann zugleich ein neugebildetes kohlensaures Salz. Die concentrirte Auflösung dieses Salzes ist tief brandgelb, fast roth; bei + 30° bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, liefert sie beim Erkalten ein gelbes krystallinisches Salz, welches an der Luft schnell feucht wird und zerfliesst. Wird das krystallinische Salz einer Temperatur von + 60° bis 80° ausgesetzt, so verliert es mit dem Krystallwasser seine krystallinische Textur, und bekommt eine dunklere, in's Rothe ziehende Farbe. In einem Destillationsgefässe erhitzt, giebt es nichts Flüchtiges, schmilzt beim anfangenden Glühen und wird schwarz. Nach dem Erkalten ist es dunkelbraun. Wasser zieht Dreifach-Schwefelkalium aus und hinterlässt Kohle als ein schwarzes Pulver. Dieses Salz ist in Alkohol schwer löslich, der sich gleichwohl davon brandgelb färbt. Diess ist ein Mittel, um

das Salz von Einmengungen höherer Schwefelungsstufen vom Kalium zu befreien.

Kalium-Sulfocyanhydrat, $\dot{K} + \dot{H}\dot{C}y$, gewinnt man, nach Zeise's Versuchen, am besten auf die Art, dass das entsprechende Ammoniaksalz mit einer geringeren Menge kaustischen Kalis, als zu seiner Zersetzung nöthig ist, vermischt wird, worauf das Gemenge im luftleeren Raume über Schwefelsäure vom Ammoniak befreit, hierauf mehr Kali zugesetzt und der Versuch so oft wiederholt wird, bis man die vollständige Zersetzung richtig getroffen hat. Hierauf wird es im luftleeren Raume über Chlorcalcium zur Trockenheit abgedampft. Es ist ein farbloses, krystallinisches, sowohl im Wasser als Alkohol lösliches Salz.

Kalium-Sulfotellurit. $\dot{K}''\dot{T}e$. Nur auf trocknem Wege ist es neutral zu erhalten. Zersetzt man eine Auflösung von tellursaurem Kali in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas, so entsteht *dreifach-basisches Kalium-Sulfotellurit*, $\dot{K}^3\dot{T}e$, das in Wasser löslich ist, woraus es nach Abdunstung im leeren Raum in blassgelben, vierseitigen Prismen krystallisirt. Eine sehr concentrirte Lösung dieses Salzes kann in Berührung mit der Luft selbst bei + 40° abgedampft werden, und krystallisirt besser während des Verdunstens als durch Abkühlung. In feuchter Luft zerfliesst dieses Salz und zersetzt sich nachher. Es ist schwer schmelzbar, sieht beim Schmelzen schwarz aus, wird nach dem Erkalten orangegelb und löst sich ohne Rückstand mit gelber Farbe in Wasser auf.

Kalium-Sulfarseniat. 1. *Neutrales*, $\dot{K}^2\dot{A}s'''$, wird am besten erhalten, wenn das neutrale Sauerstoffsalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Im luftleeren Raume abgedampft, hinterlässt es eine zähe, gelbliche Masse, die einige Zeichen von Krystallisation zeigt und nicht völlig austrocknet. In der Luft erhält sie sich flüssig, gesteht aber nach einiger Zeit zu einer krystallisirten Masse, worin man rhomboidale Tafeln unterscheiden kann. Wird das Salz, welches man durch Einwirkung von Kalium-Sulfhydrat auf überschüssiges Arseniksulfid erhält, in der Luft abgedampft, so bedeckt es sich zuerst mit einer Schwefelhaut, setzt dann eine rothe Kruste ab, und trocknet endlich zu einem steifen Syrup ein, der nun von überschüssigem Arseniksulfid befreit ist. Beim völli-

gen Eintrocknen wird das Salz citronengelb. An der Luft erweicht es allmählig und wird zähe. 2. *Anderthalb-basisches Kalium-Sulfarseniat*, $\dot{K}^3\overset{''}{\underset{'''}{As}}$, entsteht durch Vermischung der Auflösung des neutralen Salzes mit Alkohol, wodurch es milchig wird, und nachher eine ölartige Flüssigkeit absetzt, die eine concentrirte Auflösung dieses Salzes ist. Es ist zerfliesslich, wird beim Eintrocknen in gelinder Wärme strahlig krystallinisch, aber nachher wieder in der Luft feucht. 3. *Kalium-Bisulfarseniat*, $\dot{K}\overset{''}{\underset{'''}{As}}$, bleibt im Alkohol aufgelöst. In fester Form ist es unbekannt, denn beim Abdampfen wird es auf die Bd. III. p. 66 erwähnte Art zersetzt. 4. *Uebersättigtes Kalium-Sulfarseniat*, $\dot{K}\overset{''}{\underset{'''}{As}}s^{12}$, wird durch Fällung des neutralen Salzes mit Kohlensäure, oder durch Zersetzung des sauren Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, wobei es gefällt wird, erhalten. Es ist ein gelbes Pulver, welches wohl ausgewaschen, aus 97,1 Proc. Arseniksulfid und 2,9 Proc. Schwefelkalium besteht.

Kalium-Sulfarsenit entsteht, wenn Operment in Kalium-Sulfhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, aufgelöst wird, bis alles Schwefelwasserstoffgas entwichen ist. Die Auflösung enthält Kalium-Bisulfarsenit, $\dot{K}\overset{'}{\underset{'''}{As}}s$; sie trübt sich beim Abdampfen, auch bei gewöhnlicher Temperatur, und setzt ein braunes Pulver ab, welches das folgende Salz ist. Jenes kann daher nicht durch Abdampfung in fester Form erhalten werden. Wird aber neutrales Sulfarseniat in einem Destillationsgefässe geschmolzen, so entweicht Schwefel und es bleibt neutrales Sulfarsenit in Gestalt einer dunklen, geschmolzenen, nach dem Erkalten gelb werdenden Masse zurück. Bei der Auflösung im Wasser wird es auf dieselbe Weise zersetzt, als wenn man die Abdampfung des Salzes versucht, und verwandelt sich, unter Fällung eines braunen Pulvers, in ein basisches Sulfarseniat. Wird eine Auflösung dieses Salzes in Wasser mit Alkohol vermischt, so fällt im ersten Augenblick ein weisses Salz nieder, welches anderthalb-basisches Salz ist, und das sich unter der Flüssigkeit in Gestalt eines bald dunkelbraun werdenden Syrups ansammelt und die niedrigste Schwefelungsstufe des Arseniks absetzt. Wird kohlensaures Kali mit Operment im Ueberschuss in einer Retorte

bei einer, den Ueberschuss abdestillirenden Hitze zusammengeschmolzen, so erhält man ein saures Kalium-Sulfarsenit, welches vom Wasser zersetzt wird, das daraus das Bisulfarsenit mit Hinterlassung eines, einen noch grösseren Ueberschuss an arsenigem Sulfid haltenden Salzes auflöst.

Kalium-Hyposulfarsenit, $\overset{\prime}{K}\overset{\prime\prime}{\ddot{A}}s$. Kocht man arseniges Sulfid mit kohlensaurem Kali in einer einigermaassen concentrirten Auflösung und filtrirt es kochend heiss, so läuft eine farblose Flüssigkeit durch, die nach dem Erkalten und innerhalb 12 Stunden in Menge eine, dem Mineralkermes vollkommen ähnliche Materie absetzt. Dieselbe ist Kalium-Hyposulfarsenit. Für sich ist es im Wasser löslich, so lange dieses kein Kalium-Sulfarseniat aufgelöst enthält. Man sammelt es daher auf einem Filter und giesst, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, mehrere Male ganz wenig Wasser auf. Es schwillt bald auf, wird gelatinös und die Flüssigkeit läuft brandgelb durch. Es schlägt sich dann wieder nieder, wenn man sie in der schon zuvor durchgelaufenen auffängt, und man giesst dann mehr Wasser auf. Die durchgehende Auflösung ist in Masse schön dunkelroth. Beim Abdampfen gelatinirt sie vor dem Eintrocknen, wahrscheinlich wegen anhängenden Sulfarseniats, welches das Hyposulfarsenit aus dem Auflösungswasser verdrängt, und trocknet dann zu einer durchscheinenden rothen Masse ein. Diese Auflösung ist ein basisches Salz. Auf dem Filter bleibt ein dunkelbraunes, im Wasser ganz unauflösliches Pulver, welches *Kalium-Bihyposulfarsenit*, $\overset{\prime}{K}\overset{\prime\prime}{\ddot{A}}s^2$, ist. Erhitzt, schmilzt es leicht, giebt nichts Flüchtiges, und hinterlässt eine durchsichtige, dunkelrothe, in Wasser unlösliche Masse. Kaustisches Kali löst dasselbe mit denselben Erscheinungen wie Realgar auf.

Kalium-Sulfovanadat, $\overset{\prime\prime\prime}{KV}$. Es bildet sich durch Zersetzung von vanadinsaurem Kali mit Schwefelwasserstoffgas oder durch Auflösung von Vanadinsäure in Kalium-Sulfhydrat. Seine Auflösung hat eine schöne Bierfarbe. Alkohol fällt es daraus als einen zinnoberrothen Niederschlag, der beim Auswaschen braun wird. Dunstet man seine wässrige Auflösung im luftleeren Raum ab, so bleibt es als eine schwarzbraune, erdige, ganz unkrystallinische Masse zurück, die wieder vollkommen in Wasser löslich ist.

Kalium-Sulfovanadit, KV. Es ist schwarz und mit schöner purpurrother Farbe in Wasser löslich.

Kalium-Sulfomolybdat, $\dot{K}^{'''}Mo$. Dieses Salz erhält man am besten auf folgende Weise: kohlensaures Kali wird mit etwas mehr als der Menge Schwefel, welche zur Bildung des höchsten Schwefelkaliums erforderlich ist, so wie mit etwas Kohlenpulver, zur Zersetzung des sich zugleich bildenden schwefelsauren Kalis, vermischt, diesem Gemenge dann ein grosser Ueberschuss von gepulvertem, natürlichen Schwefelmolybdän zugesetzt, dasselbe in einen hessischen Tiegel gelegt, mit Kohlenpulver bedeckt, und anfangs so gelinde erhitzt, dass ein mit Schwefel übersättigtes Schwefelkalium entsteht, wozu keine Glühhitze nöthig ist. Wenn kein Schwefel mehr aus den Fugen zwischen dem Deckel des Tiegels herausbrennt, so verstärkt man das Feuer bis zum Glühen, und hält damit so lange an, als noch die aus dem Ofen aufsteigende Luft nach schwefliger Säure riecht. Hierbei entsteht durch den Ueberschuss an Schwefel Molybdänsulfid, welches aus der Verbindung den Ueberschuss an Schwefel austreibt, der den Geruch nach schwefliger Säure über dem glühenden Tiegel verursacht. Man wendet Weissglühhitze an und fährt damit 3 Stunden lang fort. Die erkaltete Masse ist schwarz, porös, nicht geschmolzen, erhitzt sich gelinde mit Wasser und giebt eine tief dunkelrothe, ganz undurchsichtige Auflösung. Sie wird in einem cylindrischen Glas bei $+40^0$ abgedampft, wobei sich dunkelrothe Krystalle bilden, die auf Löschpapier genommen werden. Wenn dieses die Mutterlauge eingesogen hat, so zeigen diese Krystalle im reflectirten Lichte den schönsten grünen Metallglanz, ganz gleich dem, welchen die Flügel mehrerer Käfer, wie z. B. der spanischen Fliegen, zeigen. Sie bilden vier- oder achtseitige Prismen, mit zweiflächiger Zuspitzung, deren fast dreiseitige Facetten auf den ersten Blick einer Zusammenhäufung von Octaëdern gleichen. Die Auflösung dieser Krystalle in Wasser hat eine schön rothe Farbe, ähnlich einer stark concentrirten von zweifach-chromsaurem Kali, und bei einer höheren Temperatur gesättigt, schiesst das Salz beim Erkalten in kleinen vierseitigen, an den Enden quer abgestumpften Prismen an, die im reflectirten Lichte einen schönen, grünen Metallglanz haben und mit schön rubinrother Farbe durchsichtig sind. Der Bruch dieses kry-

stallisirten Salzes ist glasig, uneben und reflectirt ein eben so schönes grünes Licht, als die Krystallflächen. Dieses Salz möchte wohl, in Ansehung seines reichen Farbenspiels, eines der schönsten sein, welches die Chemie aufzuweisen hat. Es giebt ein schön dunkelrothes Pulver, welches unter dem Pistill sich zusammendrücken lässt und dann glänzend und grün wird. Es enthält kein Krystallwasser. Wird seine Auflösung in Alkohol gegossen, so fällt es in Gestalt eines zinnoberrothen Pulvers nieder, und aus der Flüssigkeit schiessen zinnoberrothe Schuppen an, welche, herausgenommen und getrocknet, grünen Metallglanz annehmen; die mit Alkohol vermischte Auflösung ist schön roth und lässt, wiewohl in geringer Menge, nach dem Abdampfen ein, dem gefällten vollkommen gleiches Salz anschiessen.

Wird Kalium-Sulfomolybdat, in einer nicht zu sehr verdünnten Auflösung, mit einer viel geringeren Menge Säure, als zur Zersetzung desselben erforderlich ist, vermischt, so verändert sich die Farbe der Auflösung und wird dunkler, ohne dass aber etwas gefällt wird. Der freiwilligen Abdampfung überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann zu einer schwarzgrauen, glänzenden Masse ein. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung eines, mit Molybdänsulfid übersättigten Salzes, welches am leichtesten für sich erhalten wird, wenn man das neutrale mit Essigsäure vermischt, bis es auf Lackmuspapier sauer reagirt. Diese Säure zersetzt, in verdünntem Zustande, nicht das übersättigte Salz, aber das essigsaure Kali verdrängt den grösseren Theil davon aus der Auflösung. Es ist ein dunkelgelbes, in's Braune ziehendes Pulver, das sich beim Auswaschen mit gelber Farbe allmählig auflöst. Getrocknet ist es schwarz, aber mit graulichem Metallglanz. Von kochendem Wasser wird es vollständig aufgelöst; die Auflösung ist dunkelgelb und hinterlässt beim Verdampfen eine gesprungene Masse, die ein schwarzgraues, glänzendes, grobes Pulver bildet.

Werden Krystalle von Kalium-Sulfomolybdat in einer, keinen Sauerstoff haltenden Atmosphäre, z. B. in Wasserstoffgas, erhitzt, so wird das Salz grau, ohne dass sich etwas davon sublimirt oder in Gasform entwickelt. Beim Auflösen in Wasser bleibt nun graues Schwefelmolybdän zurück, und der aufgelöste Theil hat eine ausgezeichnet schöne brandgelbe Farbe. Die Zersetzung ist aber nur unvollständig. Abgedampft giebt

er schöne, im Durchsehen rubinrothe und im reflectirten Lichte grüne Krystalle von neutralem Salz, um welche herum eine gelbe Salzmasse efflorescirt, die in Kurzem ganz weiss wird.

Vermischt man die Auflösungen von gleichen Theilen salpetersaurem Kali und Kalium-Sulfomolybdat mit einander und lässt sie freiwillig verdunsten, so bilden sich grüne, metallisch glänzende Krystalle, sehr ähnlich dem Sulfomolybdat, die ein aus den beiden angewandten Salzen bestehendes Doppelsalz sind. Beim Erhitzen verbrennt es wie Schiesspulver.

Kalium-Hypersulfomolybdat, $\dot{K}\overset{''''}{M}o$. Bei einem meiner Versuche habe ich dieses Salz krystallisirt erhalten. Ein molybdänsaures Kali, welches viel zweifach-molybdänsaures Salz in einer etwas verdünnten Auflösung enthielt, war durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die Auflösung durch Destillation concentrirt worden. Als die Flüssigkeit, wegen der Menge von gebildetem Niederschlag, nicht mehr leicht kochte, so wurde sie erkalten gelassen. In dem Niederschlage erschienen dann rubinrothe, schwerere Krystallkörner. Sie sind sehr klein, zeigen sich unter dem Microscope als rectanguläre, durchsichtige, rubinrothe Schuppen, quer über die Längenfläche dicht gestreift. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie im Wasser, in Chlorwasserstoffsäure und in kaustischem Kali ganz unauflöslich. Beim Kochen lösen sie sich im Wasser zu einer schön rothen Flüssigkeit auf, woraus das Molybdänübersulfid durch Chlorwasserstoffsäure gefällt wird. Bei gelindem Glühen geben sie, unter einigem Zerknistern, Wasser und eine geringe Spur von Schwefel und Schwefelwasserstoff und werden grau glänzend. Wasser zieht daraus nur Schwefelkalium, welches durch Chlorwasserstoffsäure mit weisser Farbe gefällt wird. Der unaufgelöste Theil ist graues Molybdänsulfuret, von der Form der Krystallschuppen.

Wird eine Auflösung von Kalium-Sulfomolybdat mit Ueberschuss an Molybdänsulfid mit Wasser verdünnt, und in eine Temperatur von $+ 60^0$ bis 80^0 gestellt, so trübt sich die dunkelbraune Auflösung durch und durch von einer helleren, pulverigen Materie, die allmählig zu Boden sinkt. Diese Materie ist dieselbe Verbindung, gebildet durch Einwirkung der Luft und folglich ohne gleichzeitige Fällung von Schwefelmo-

lybdän. Auf's Filter genommen und getrocknet, bildet sie eine brandgelbe zusammenhängende Masse, die aus kleinen, seidenglänzenden Krystallpunkten besteht. Von kaltem Wasser, welches sich davon blassgelb färbt, wird dieses Salz äusserst schwierig aufgelöst, aber in + 80° warmen Wasser löst es sich mit rother Farbe auf, und die Auflösung setzt beim Erkalten nichts ab. Abgedampft giebt sie eine rothe, nicht im Mindesten krystallinische, durchsichtige Masse, die von kaltem Wasser, selbst nach mehrtägiger Berührung damit, nicht aufgelöst wird, sondern nur erweicht und sich vom Glase ablöst, sich aber beim Erhitzen des Wassers sogleich auflöst. In dieser krystallinischen Pulverform erhält man dieses Salz auch, wenn Molybdänübersulfid noch feucht mit Kalium-Sulfhydrat übergossen wird; im ersten Augenblick scheint etwas aufgelöst zu werden, setzt sich aber bald ab, indem die Masse allmählig zu einem brandgelben Pulver zusammenfällt und die Flüssigkeit fast farblos wird. Enthielt das Molybdänübersulfid eingemengtes Sulfid, so wird dieses mit rother Farbe aufgelöst und bleibt in der Flüssigkeit, wodurch also diese beiden Schwefelungsstufen leicht von einander getrennt werden können. Sollte etwas vom Hypersulfomolybdat in der Auflösung zurückbleiben, welches besonders geschieht, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, so scheidet sich dasselbe bei Concentrirung in gelinder Wärme ab. — Ich habe schon Bd. III. p. 119 der Bereitung dieses Salzes durch Kochen in einem Destillationsapparate, Auswaschung des Gefällten mit kaltem Wasser und nachherige Auflösung in kochendem erwähnt. Abgedampft, liefert diese Auflösung das Salz in Gestalt einer durchsichtigen, rothen, extraktartigen Masse.

Die Auflösung, welche nach beendigtem Kochen beim Filtriren vom gefällten Hypersulfomolybdat abläuft, hat eine sehr schöne und klare brandgelbe Farbe. Sie enthält nun, neben einer Portion nicht zersetzten Sulfomolybdats, die neuen, während des Kochens gebildeten Verbindungen, nämlich Hypersulfomolybdat, unterschwefligsaures und molybdänsaures Kali. Abgedampft giebt sie einen brandgelben Syrup, der, in der Wärme eingetrocknet, eine zinnoberrothe Masse giebt, und, in der Luft stehen gelassen, eine Masse von Salztheilchen zeigt, die dem blossen Auge nur roth erscheinen, worin aber das Microscop farblose, gelbe und rothe Krystalle

mit einander gemengt entdeckt. Dieses Salz enthält kaum mehr als $\frac{1}{3}$ von der Menge Molybdän, welche sich vor dem Kochen mit der Basis darin verbunden fand.

Kalium-Sulfowolframiat, $\dot{K}\overset{\prime\prime\prime}{W}$. Die beste Bereitungsweise dieses Salzes besteht darin, dass man eine gesättigte Auflösung von neutralem wolframsauren Kali mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Indem man die Auflösung, die eine schöne orangegelbe Farbe hat, freiwillig verdunsten lässt, krystallisirt das Salz in platten vierseitigen Prismen von blassrother Farbe. Es enthält kein Krystallwasser. Bei Ausschluss der Luft lässt es sich ohne Zersetzung schmelzen. Im Schmelzen ist die Masse dunkelbraun, und nach dem Erkalten orangefarben; in Wasser ist sie wieder ohne Rückstand löslich. In Alkohol ist dieses Salz sehr wenig löslich, und durch Alkohol lässt es sich aus seiner Auflösung in Wasser niederschlagen, aber auf die Art, dass es sich erst nach einiger Zeit in feinen, zinnoberrothen Prismen absetzt.

Bei der Bereitung dieses Salzes erhält man öfters noch ein anderes von ganz gleicher Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften, welches ich früher, als man noch keine isomerischen Verhältnisse annehmen konnte, für eine Verbindung von Oxywolframiat mit Sulfowolframiat hielt, wiewohl es weder beim Erhitzen für sich schweflige Säure, noch beim Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas Wasser gab. Die Umstände, welche die Bildung dieses letzteren Salzes bestimmen, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Man erhält es stets, wenn man in verschlossenen Gefässen ein inniges Gemenge von wolframsaurem Kali mit Schwefel erhitzt. Dieses Salz ist mit rein gelber Farbe in Wasser löslich. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es in rein citronengelben rechtwinkligen Tafeln. Es enthält 4,5 Proc. Krystallwasser, welches beim Erhitzen entweicht. Beim Ausschluss der Luft geschmolzen, erleidet es keine Veränderung. Von Alkohol wird es aus seiner Auflösung in Wasser nicht gefällt; auch fällt diese nicht, wie es das erstgenannte Sulfowolframiat thut, die Manganoxydulsalze. — *Kalium-Bisulfowolframiat*, $\dot{K}\overset{\prime\prime\prime}{W}^2$, entsteht bei Vermischung des neutralen Salzes mit einer Säure. Seine Auflösung ist dunkelbraun und giebt beim Verdunsten eine schwarze Masse.

Kalium-

Kalium-Sulfowolframiat und *salpetersaures Kali* bilden mit einander ein sehr merkwürdiges Doppelsalz, welches man erhält, wenn man 2 Theile vom Schwefelsalz mit 1 Th. vom Sauerstoffsalz zusammen auflöst, und freiwillig verdunsten lässt. Das Doppelsalz bildet grosse, durchsichtige, rubinrothe Krystalle von complicirter Form. Es enthält kein Krystallwasser, und ist in kaltem Wasser fast eben so löslich, wie in kochendem. In Alkohol ist es unlöslich, welcher dasselbe aus seiner Lösung in Wasser krystallinisch niederschlägt. Beim Erhitzen detonirt es wie Schiesspulver und hinterlässt eine graue Masse, aus der Wasser das vorhergehende Salz auflöst, mit Zurücklassung von grauem Wolframsulfuret.

Die Auflösung dieses Doppelsalzes wird von vielen aufgelösten Verbindungen, welche das einfache Schwefelsalz fällen, nicht niedergeschlagen; und wenn Zersetzung stattfindet, so bildet sich kein entsprechendes Doppelsalz, so dass also kein anderes Sulfowolframiat mit dem salpetersauren Salz seiner Basis verbunden werden konnte. Mit einer Säure vermischt, entwickelt die Auflösung dieses Salzes Schwefelwasserstoffgas und es schlägt sich Wolframsulfid nieder, und nur bei Behandlung des trocknen Salzes mit einer concentrirten Säure entwickelt sich Stickoxydgas. Es ist nach der Formel $\dot{K}\ddot{W} + \dot{K}\ddot{N}$ zusammengesetzt.

Kalium-Sulfantimoniat. Es entsteht, wenn ein inniges Gemenge von 2 Th. kohlensaurem Natron, 4 Th. Antimonsulfuret und 1 Th. Schwefel geschmolzen wird. Bei Behandlung mit Wasser wird die Masse zersetzt, und es löst sich ein basisches Salz auf, welches bei gelinder Verdunstung der Flüssigkeit in grossen, farblosen Tetraëdern krystallisirt. An der Luft werden sie gelb.

Kalium-Sulfantimonit und *Hyposulfantimonit* verhalten sich ungefähr wie das vorhergehende Salz. Das Hyposulfantimonit bildet sich bei der Bereitung des Kermes auf nassem Wege. Das basische Salz, welches nach der Absetzung des Kermes aufgelöst bleibt, giebt bei der Verdunstung im leeren Raum über kohlensaurem Kali farblose, unregelmässige, an der Luft schnell zerfliessliche Krystalle. Wird die Auflösung dieses Salzes in Wasser mit einer Lösung von kohlensaurem Kali vermischt, so schlägt sich, nach Liebig, ein braunes

Pulver nieder, welches Mineralkermes ist, der nun kein Antimonoxyd-Kali eingemengt enthält. Der Kermes selbst ist ein Salz, bestehend aus Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss an unterantimonigem Sulfid.

II. Salze von Natrium.

Die Natriumsalze haben, hinsichtlich des Geschmacks, der Farblosigkeit und mitunter auch der Krystallform, sehr viele Aehnlichkeit mit den Kaliumsalzen. Sie enthalten meistens grosse Mengen von Krystallwasser und viele derselben verwittern. Man hat kein charakterisirendes Kennzeichen für das Natrium in seinen Salzen, man schliesst aber auf Natrium, wenn die Reactionen auf Kalium, Ammonium oder Lithium nicht vorhanden sind, und wenn die Auflösung des Salzes nicht bei Zusatz von kohlensaurem Kali gefällt wird. Um bestimmt das Natron zu erkennen, muss man dasselbe von der Säure, womit es verbunden ist, trennen, und es dann mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder überhaupt einer von den Säuren verbinden, womit es wohl charakterisirte Salze giebt.

A. Haloïdsalze von Natrium.

Chlornatrium (salzsaures Natron, Kochsalz) Na-Cl. Unter den in Wasser löslichen Salzen ist es dasjenige, welches in der grössten Menge in der Natur vorkommt. Theils findet es sich, ganze Lager bildend, in fester Gestalt (Steinsalz), theils ist es in aufgelöster Gestalt in Quellwassern und im Wasser des Oceans enthalten. Selbst alles gewöhnliche Quellwasser enthält mehr oder weniger Kochsalz aufgelöst. Sein Verbrauch zu den verschiedenartigsten Endzwecken ist ausserordentlich gross. Wo es nicht in trockner, fester Form vorkommt, muss es aus seinen Auflösungen durch Verdunsten gewonnen werden. Aus dem Meerwasser gewinnt man es vorzüglich im südlichen Europa, namentlich an den Küsten des mittelländischen Meeres, dessen Wasser salziger als das des Oceans ist, auf die Weise, dass man das Meerwasser während der Fluth abdämmt und alsdann durch die Sonnenwärme verdunsten lässt. Da, wo das Salz aus dem Wasser von Salzquellen (Salzsolen) gewonnen wird, geschieht diess durch Versieden der Auflösung; und ist diese nicht von Natur aus concentrirt genug, so lässt

man sie, zur Ersparung von Brennmaterial, vorher auf sogenannten Gradirwerken, durch Verdunstung an freier Luft, bis zu einem gewissen Grade sich concentriren. Die Gradirhäuser sind hohe, schmale Gebäude, die aus einem Gerüste bestehen, zwischen welchem eine Wand von Dornen aufgeschichtet ist. Die durch Pumpen auf die letztere hinaufgebrachte Salzsole fällt nun in Tropfen durch die Dornenwand und verdunstet sehr schnell, weil sie auf diese Weise der Luft die grösste Oberfläche darbieten kann. Wenn die Salzsole nach wiederholter Gradirung einen gewissen Grad von Concentration erlangt hat, wird sie in eisernen Pfannen bis zum Krystallisiren des Salzes eingekocht.

Das nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene Salz ist indessen nicht rein, sondern durch Chlorcalcium und besonders Chlormagnesium verunreinigt, wesshalb es auch an der Luft feucht wird. Um vollkommen reines Chlornatrium zu erhalten, muss man das gewöhnliche Salz in Wasser auflösen und im Sieden die Auflösung so lange mit kohlensaurem Natron versetzen, als noch ein Niederschlag erfolgt; nach dem Filtriren wird sie zum Krystallisiren abgedampft. Zum ökonomischen Gebrauche ist das Kochsalz meist rein genug, und was als Tafelsalz dienen soll, kann durch Brennen gereinigt werden, wodurch das Chlormagnesium und färbende Stoffe zerstört werden. Es wird nachher wieder in Wasser aufgelöst und krystallisirt.

Das Chlornatrium krystallisirt in Würfeln, deren Seitenflächen öfters nach dem Mittelpunkt des Krystalls zu treppenförmig vertieft sind. In kaltem Wasser ist es fast eben so löslich wie in kochendem. Vom ersteren braucht es $2\frac{14}{17}$, und vom letzteren $2\frac{13}{17}$ zur Auflösung; daher krystallisirt es nicht aus einer siedend heiss gemachten Auflösung, sondern es bilden sich die Krystalle erst bei fortfahrendem Abdampfen. Nach den Versuchen von Gay-Lussac lösen 100 Theile Wasser, bei $+ 14^{0}$ Temperatur, 36 Th. Kochsalz auf, bei $+ 60^{0}$ 37 Th., bei 109^{0} 7, dem Siedepunkt der gesättigten Auflösung, 40,38 Th. Bei 0^{0} löst das Wasser etwas mehr als bei $+ 14^{0}$ auf. Nach Versuchen von Fuchs gelten jedoch diese Zahlen nur für ein Kochsalz, welches noch ein wenig Chlormagnesium enthält, und vollkommen reines Chlornatrium ist in kaltem und heissem Wasser gleich auflöslich. Nach demselben braucht 1 Th. Salz

2,7 Th. Wasser zur Auflösung, oder 100 Th. Wasser lösen 37 Th. Salz auf; die gesättigte Auflösung enthält also 0,27 ihres Gewichts Salz. Das Wasser der Auflösung enthält genau 18mal so viel Sauerstoff, als zur Umwandlung des Natriums in Natron erforderlich wäre. Setzt man eine gesättigte Kochsalzlösung einer Kälte von — 10 bis 15° aus, so krystallisirt das Salz, nach der Beobachtung von Fuchs, in sechsseitigen Tafeln mit 2 breiteren Seitenflächen. Es enthält nun Krystallwasser, und zwar, nach Fuchs, 61,69 Proc. oder 6 Atome, nach Mitscherlich aber nur 38,02 oder 4 Atome. Auf Löschpapier gelegt, bleiben diese Krystalle bei jener Temperatur unverändert, aber sobald sich die Temperatur erhöht, zersetzen sie sich, sie werden nass, das Papier saugt das freiwerdende Wasser ein, und es bleibt ein Skelett von der Form der Krystalle zurück, welches aus einer Aggregation kleiner Würfel besteht und bei der leisesten Berührung zerfällt. — In Weingeist ist das Chlornatrium leicht löslich, aber wasserfreier Alkohol löst nur unbedeutend davon auf. Das gewöhnliche, würfelförmige Salz enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen verknistert es heftig in Folge des Entweichens von mechanisch eingeschlossenem Wasser. Das Steinsalz dagegen enthält dieses Decrepitationswasser nicht, und verknistert daher nicht beim Erhitzen. Das Chlornatrium schmilzt erst in der Glühhitze, und bei noch höherer Temperatur verflüchtigt es sich. Wird es mit eisenhaltigem Thon zusammengeschmolzen, so wird es zersetzt, Thonerde und Kieselsäure vereinigen sich mit dem Natron und das Eisen verflüchtigt sich mit dem Chlor. Hierauf gründet sich das Glasiren des sogenannten Steinzeugs, was auf die Weise geschieht, dass in den mit dem Geschirr gefüllten Brennofen, wenn er in voller Gluth ist, Kochsalz geworfen wird, welches sich verflüchtigt, sich auf dem Geschirr condensirt und mit der Masse desselben zersetzt, wodurch dessen Oberfläche mit einer Glasrinde überkleidet wird, während Chlorwasserstoffsäure und Chloreisen sich verflüchtigen.

Chromsaures Chlornatrium, $Na\dot{C}l + 2\ddot{C}r$, wird wie das entsprechende Kaliumsalz erhalten. Es ist zerfliesslich und verhält sich im Uebrigen wie jenes.

Bromnatrium, NaBr, wird wie das Kaliumsalz gebildet; es gleicht dem Chlorür. Lässt man es über + 30° krystalli-

siren, so giebt es wasserfreie, würfelförmige Krystalle; aber unter dieser Temperatur bildet es sechsseitige Tafeln, die, nach Mitscherlich, 26,37 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser enthalten.

Jodnatrium, NaJ. Es ist in der, bei der Bereitung der Soda aus Kelp oder Varec zurückbleibenden Mutterlauge enthalten. Rein kann es jedoch nur erhalten werden, wenn Jod in kaustischem Natron aufgelöst, und dann so, wie beim Kaliumsalz erwähnt wurde, verfahren wird. Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und enthält 20,23 Proc. Krystallwasser, zerfliesst aber dessen ungeachtet an der Luft. Bei Temperaturen über + 50° krystallisirt es in wasserfreien Würfeln. Das wasserfreie Salz schmilzt leicht, verliert aber dabei leicht etwas Jod, wodurch es alkalischen Geschmack und alkalische Reaction bekommt. In der Glühhitze ist es flüchtig, jedoch weit weniger als das Jodkalium. 100 Th. Wasser von + 14° lösen 173 Th. Jodnatrium auf. Auch in Alkohol ist es löslich.

Fluornatrium (flusssaures Natron). 1. *Neutrales*, NaF. Dieses Salz erhält man, ausser dadurch, dass man reine Fluorwasserstoffsäure mit Natron sättigt, ganz leicht, wenn man 10 Th. Kieselfluornatrium mit 11,2 Th. wasserfreiem kohlensauren Natron und so viel Wasser vermischt, dass die Masse einen dünnen Brei bildet. Hierauf kocht man dieselbe, wobei sich kohlensaures Gas entwickelt und die Masse zu einem Klumpen erstarrt, worauf man sie erkalten lässt, wieder zu Pulver reibt und mit mehr Wasser kocht, so lange als noch Aufbrausen stattfindet. Würde man zur Zersetzung mehr Wasser nehmen, so würde man die Kieselsäure in gelatinösem Zustande erhalten, worin sie sich beim Auswaschen in bedeutender Menge auflöst und das Salz verunreinigt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und abgedampft. Bei langsamer Abdampfung bildet das Salz regelmässige cubische Krystalle auf dem Boden des Gefässes, und bei schnellerer Eintrocknung setzt es sich als eine Salzkruste auf der Oberfläche ab. Während des Anschiessens bei langsamer Abdampfung zeigt dieses Salz dieselbe Funken-Erscheinung, deren ich schon beim schwefelsauren Kali erwähnte. Das Abdampfen muss in metallenen Gefässen geschehen, weil dieses Salz, gleich dem Kaliumsalze, das Glas angreift. Bei einer gewissen Concentration opalisirt die Auflösung, sie wird dann zur Trockne ver-

dampft und das Salz gelinde geglüht, um die darin noch übrige Kieselsäure unlöslich zu machen, worauf das Salz von Neuem in Wasser aufgelöst und umkrystallisirt wird. Es schiesst immer in Würfeln an, wenn es rein ist, in Octaëdern, wenn die Auflösung kohlensaures Natron enthält, und wenn das Salz durch Glühen von Kieselfluornatrium gebildet ist, so schiesst es nach der Auflösung und Abdampfung in rhomboëdrischen opalisirenden Krystallen an, die beim Umkrystallisiren cubisch werden. Dieses Salz ist sehr schwer schmelzbar und fliesst schwerer als Glas. Es ist nicht im Mindesten in kochendheissem Wasser auflöslicher als in kaltem, so dass eine kochendheisse Auflösung beim Erkalten nichts absetzt. 100 Th. Wasser lösen 4 Th. Fluornatrium auf, d. h. 1 Theil Salz erfordert 25 Th. Wasser, um aufgelöst erhalten zu werden. Indess erhält man die Auflösung auf keine andere Weise so gesättigt, als dass man sie zur Krystallisation abdampft. Durch Einkochen, bis sie auf der Oberfläche ein Salzhäutchen absetzt, erhält man eine Auflösung von 1 Theil Salz in 23 Theilen Wasser. Das Salz löst sich dazu so langsam auf, dass, wenn man es nicht zum äusserst feinen Pulver reibt, es schwer ist, dasselbe aufgelöst zu bekommen. Alkohol nimmt nur eine Spur davon auf. Im Schmelzen löst es Kieselsäure auf und schmilzt damit leichter als für sich; es wird aber davon nicht zersetzt, und beide Substanzen können nachher wieder durch Wasser getrennt werden.

2. *Saures Fluornatrium*, $NaF + HF$. Dieses Salz wird durch Uebersättigung des neutralen mit Fluorwasserstoffsäure erhalten. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer auflöslich, aber viel leichter auflöslich in kochendem, so dass eine kochendheiss gesättigte Auflösung beim Erkalten den grössten Theil, und zwar in sehr kleinen Krystallen absetzt. Bei langsamer freiwilliger Verdampfung bildet es regelmässigere rhomboëdrische Krystalle. Beim Erhitzen geben diese Krystalle Fluorwasserstoffsäure ab und werden milchweiss, ohne aber ihre Form zu verlieren. Sie enthalten kein Wasser und hinterlassen 68,1 Proc. ihres Gewichts Fluornatrium. Werden sie mit Bleioxyd vermischt und erhitzt, so erhält man 14,4 Proc. vom Gewichte des Salzes Wasser, gebildet durch den Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure.

Borfluornatrium, $NaF + BF^3$, gewinnt man am besten

durch Vereinigung von Fluornatrium mit Borfluorwasserstoffsäure. Es schiesst beim Erkalten in grossen, klaren, rechtwinkligen, an den Enden quer abgestumpften Prismen an. Es hat einen schwachen bitteren, etwas säuerlichen Geschmack, und röthet stark das Lackmuspapier. Es enthält kein Krystallwasser. Es ist in Wasser leicht auflöslich, und löst sich auch in geringer Menge in Alkohol auf. Es schmilzt vor dem Glühen, und die Krystalle behalten ihre Durchsichtigkeit, bis sie schmelzen. Im Glühen wird es schwer zersetzt und erfordert dazu ein starkes und anhaltendes Feuer.

Kieselfluornatrium, $3\,NaF + 2\,SiF^3$, wird auf dieselbe Weise, wie das Kaliumsalz, erhalten, dem es dem Ansehen nach völlig gleicht; es schlägt sich übrigens in grösseren Körnern nieder, sinkt leichter zu Boden, und spielt nicht mit Regenbogenfarben; es sieht aber, so lange es feucht ist, gelatinös aus und wird beim Trocknen zu einem feinen Mehl. Es ist im Wasser leichter auflöslich als das Kaliumsalz, und löst sich weit mehr in kochendem als in kaltem Wasser auf; aber ein Ueberschuss an Säure vermehrt nicht seine Löslichkeit. Wird eine kochendheiss gesättigte Auflösung abgedampft, so schiesst dabei das Salz in kleinen, glänzenden Krystallen an, die sich unter dem Microscop als sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen zeigen. Es enthält kein Krystallwasser, schmilzt vor dem Glühen und lässt leichter als das Kaliumsalz den Fluorkiesel fahren, indem es dabei fest wird.

Titanfluornatrium ist in Wasser sehr löslich, krystallisirt schwierig und bildet meistens eine Salzkruste.

Tantalfluornatrium verhält sich eben so. Beim Kochen wird es zersetzt, unter Abscheidung eines weissen Pulvers.

Molybdän- und *Wolfram-Fluornatrium* sind in Wasser leicht löslich und schwierig in regelmässigen Krystallen zu erhalten.

Cyannatrium, $Na\dot{C}y$, wird auf ähnliche Weise wie das Cyankalium erhalten, mit dem es im Allgemeinen gleiche Eigenschaften theilt. Es ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol; es ist schwer in regelmässigen Krystallen zu erhalten, weil die abgedampfte Auflösung gewöhnlich zu einer Masse erstarrt.

Schwefelcyannatrium, $Na\dot{\dot{C}}y$, wird auf analoge Weise wie das Kaliumsalz gebildet. Beim Erkalten einer sehr con-

centrirten warmen Auflösung schiesst es in rhomboëdrischen, an der Luft feucht werdenden Krystallen an.

B. Sauerstoffsalze von Natrium.

Schwefelsaures Natron. 1. *Neutrales* (Glaubersalz), $\dot{Na}\ddot{S}$. Es kommt häufig in der Natur vor und wird auch bei mehreren technischen Operationen als Nebenprodukt erhalten. Es kann mit und ohne Krystallwasser krystallisiren. Lässt man eine gesättigte Auflösung dieses Salzes in einer Temperatur von + 33° bis 40° stehen, so bilden sich grosse Krystalle, welche wasserfreies Salz sind. Ist die Temperatur aber unter + 33°, so krystallisirt es in einer anderen Form und mit Krystallwasser. Diese Krystalle sind durchsichtig und nicht selten von ungewöhnlicher Grösse. Es hat einen anfangs kühlenden, nachher bitteren Geschmack; es verwittert an der Luft und zerfällt zu einem weissen Pulver, wobei es 55,76 Proc. oder 10 Atome Krystallwasser verliert. Uebergiesst man es alsdann mit gerade dieser Menge Wasser, so erstarrt es damit nach einer Weile zu einer salzartigen Masse. Es schmilzt leicht in seinem Krystallwasser; das fatiscirte Salz aber erfordert eine sehr strenge Hitze zum Flüssigwerden. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 12 Theile, von 18° 48 Th., von 25° 100 Th., von 32° 270 Th., von 33° 322 Th. schwefelsaures Natron auf. Wird die bei dieser Temperatur gesättigte Flüssigkeit darüber erwärmt, so vermindert sich das Lösungsvermögen des Wassers und das Salz setzt sich ab, so dass bei + 50° die Flüssigkeit nur 262 Th. Salz auf 100 Th. Wasser aufgelöst enthält. Geschieht diese Erwärmung sehr langsam, so schiesst das wasserfreie Salz daraus an. Schwefelsaures Natron ist in Alkohol unlöslich; das verwitterte nimmt daraus Wasser auf, und kann denselben bis zu einem gewissen Grade concentriren.

Wenn man dieses Salz in gleichen Theilen kochenden Wassers in einer Florentiner Flasche auflöst und die Flasche, nachdem die Luft durch die Wasserdämpfe daraus vertrieben ist, verschliesst und abkühlen lässt, so krystallisirt das Salz nicht. Oeffnet man aber dann die Flasche und lässt die Luft eindringen, so krystallisirt es in wenigen Augenblicken. Dieser Umstand gab zu der Vermuthung Anlass, dass die Salze unter dem Drucke der Luft leichter krystallisirten; allein Gay-

Lussac hat bewiesen, dass der Luftdruck nichts dabei wirke, weil die kleinste eindringende Luftblase schon Krystallisation bewirkt, und weil übrigens diese Erscheinung sonst bei keinem anderen Salze eintritt. Wenn man, statt die Flasche zu verkorken, die Lösung während des Kochens mit einer Schicht Terpenthinöl übergiesst, welche den Zutritt der Luft ausschliesst, so entsteht keine Krystallisation; bringt man aber einen fremden festen Körper, z. B. eine Glasröhre, hinein, so nimmt sie sogleich, wie durch eine Zauberei, ihren Anfang.

Nachdem man in neueren Zeiten angefangen hat, das Glaubersalz sehr häufig zur Bereitung von kohlensaurem Natron, sie auch zur Bereitung von Glas anzuwenden, so ist die Gewinnung dieses Salzes im Grossen ein Gegenstand der Industrie geworden. Namentlich fabricirt man in Frankreich Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelsäure und lässt die sich entwickelnde Chlorwasserstoffsäure unbenutzt entweichen. Zu Fahlun gewinnt man Glaubersalz aus dem Grubenwasser, so wie aus der Mutterlauge bei der Eisenvitriol-Fabrikation, indem man sie mit einer richtigen Menge Kochsalz vermischt, zur Trockne abdampft und glüht. Das Grubenwasser enthält mehrere schwefelsaure Metallsalze, vorzüglich Eisensalze, aufgelöst, welche im Glühen das Kochsalz zu schwefelsaurem Natron zersetzen, während sich Chlormetalle bilden und sich theils verflüchtigen, theils Chlor abgeben und Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Die gebrannte Salzmasse wird in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt, worauf man das Krystallwasser in der Wärme verjagt. Man hat auch vorgeschlagen, Schwefelkies, Kohlenpulver und Kochsalz zusammen zu rösten, um dadurch Glaubersalz zu bilden, ich weiss aber nicht, dass diess irgendwo so geglückt sei, dass es die Mühe gelohnt habe.

Schwefelsaures Natron wird ziemlich häufig in der Medicin als kühlendes Abführungsmittel angewendet.

2. *Zweifach-schwefelsaures Natron*, $\dot{N}a\ddot{S}^2$, erhält man, wenn 10 Th. wasserfreies neutrales Salz mit 7 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht übergossen werden und das Salz bei gelinder Wärme geschmolzen wird, mit der Vorsicht, dass die Masse nicht überkocht. Das Kochen entsteht durch das Entweichen des Wassers der Schwefelsäure; man fährt zu erhitzen fort, bis das Salz bei braunem Glühen,

ohne zu kochen, fliesst, worauf man es erkalten lässt. Dieses Salz ist im Wasser leicht löslich; es löst sich in seinem doppelten Gewicht kaltem und in noch weniger kochendem Wasser auf. Aus der kochend heiss gesättigten Auflösung schiesst es beim Erkalten in Prismen an. Die Krystalle enthalten Wasser und verändern sich nicht in der Luft. Man hat angegeben, dass sie in der Luft feucht würden; wenn dieses richtig beobachtet ist, so muss diess einem Salze mit noch grösserem Ueberschuss an Säure zukommen. Das wasserfreie Salz wird zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure benutzt, die in der Rothglühhitze davon abdestillirt.

Unterschwefelsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{\ddot{S}}$. Man bereitet es auf die Weise, dass man unterschwefelsaures Manganoxydul mit Schwefelnatrium zersetzt, und die abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abdampft. Das Salz krystallisirt in sehr grossen, rechtwinkligen, vierseitigen Prismen, die besonders gross werden, wenn man in die krystallisirende Flüssigkeit einige schon gebildete Krystalle des Salzes hineinlegt. Es hat einen sehr bittern Geschmack; es verändert sich nicht an der Luft. Zur Auflösung braucht es 1,1 Th. siedendes und 2,1 Th. Wasser von + 16°. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistert es schwach. Es enthält 15 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser.

Schwefligsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{S}$, erhält man durch Sättigung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure. Setzt man von letzterer so viel zu, dass das Salz deutlich sauer reagirt, und dampft es dann ab, so erhält man ein in Krystallen angeschossenes Salz, welches nicht Lackmuspapier röthet, welches aber, bei Verwandlung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, zu zweifach-schwefelsaurem Natron wird. Fügt man zu diesem Salze noch einmal so viel Natron, als es zuvor enthielt, so erhält man nach dem Abdampfen ein anderes Salz, angeschossen in prismatischen Krystallen und so zusammengesetzt, dass es durch Oxydation in der Luft zu neutralem schwefelsauren Natron wird. Es reagirt schwach alkalisch, schmeckt, wie alle schwefligsauren Salze, nach schwefliger Säure, und löst sich in 4 Th. kaltem und in weniger als seinem gleichen Gewichte kochendem Wasser auf. Letzteres Salz ist als neutrales, und ersteres als zweifach-schwefligsaures Natron zu betrachten.

Unterschwefligsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{S}$, wird auf gleiche Weise, wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Auf die leichteste Art gewinnt man es, wenn man eine concentrirte Auflösung von Schwefelnatrium sich allmählig an der Luft oxydiren lässt. Es schiesst in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen Prismen an, die bisweilen sehr gross erhalten werden. Im Wasser ist es leicht auflöslich, und im Alkohol unauflöslich.

Salpetersaures Natron (*Nitrum cubicum*), $\dot{Na}\ddot{N}$, erhält man am wohlfeilsten, wenn man die Erdsalze in der Salpeter-Mutterlauge mit kohlensaurem Natron niederschlägt und dann die Lauge zum Krystallisiren abdampft. Hält dieselbe viel Ueberschuss an Alkali, so krystallisirt das Salz sehr schwer. Es hat einen scharfen, kühlenden Geschmack; nach Marx lösen 100 Th. Wasser bei — 6° 63,1 Th. Salz auf, bei 0°80 Th., bei + 10° 22,7 Th. und bei + 119° 218,5 Th. Es wird in der Luft leicht feucht und taugt daher nicht zu Schiesspulver. Ein aus 5 Th. desselben mit 1 Th. Schwefel und 1 Th. Kohle bereitetes Schiesspulver brennt 3mal langsamer ab, als ein ähnliches, mit Salpeter gemachtes Pulver. Es brennt mit einer schönen, orangegelben Farbe und kann daher zu Feuerwerken benutzt werden. Die Säure wird beim Glühen des Salzes nur schwer und unvollkommen zerlegt, und Stickoxydgas, mit etwas Stickoxydulgas gemengt, entwickelt. Dieses Salz kommt, nach Mariano de Rivero, in unerschöpflichem Vorrath in der öden Landschaft Atacama in Peru vor. Es bildet ein von Alluvialerde und Thon bedecktes Lager, welches, mit abwechselnder Mächtigkeit, in einer Richtung eine Ausdehnung von 25 Meilen hat. Es kann, da es weniger theuer als gewöhnlicher Salpeter ist, an dessen Stelle zu mehrfachem Behufe, wie zur Schwefelsäure-Fabrikation, zur Bereitung von Scheidewasser, von Chromgelb, zum Einsalzen und dergleichen, wozu gewöhnlich das Kalisalz angewandt wird, benutzt werden, und macht bereits auch einen Handelsartikel aus.

Salpetrigsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{N}$, erhält man auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es bildet luftbeständige Krystalle.

Phosphorsaures Natron. a. Neutrales phosphorsaures Natron, $\dot{Na}^2\ddot{P}$, findet sich in ansehnlicher Menge im Urin, wird aber am besten aus Phosphorsäure und Natron unmittel-

bar zusammengesetzt. Man übergiesst 3 Th. gebrannte Knochen mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche mit 24 Theilen Wasser verdünnt worden, und digerirt das Gemenge 24 Stunden lang unter fleissigem Umrühren, seiht es dann durch Leinwand, und laugt den ungelösten Gyps wohl mit Wasser aus. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann abgedampft, so dass der grösste Theil des aufgelösten Gypses sich absetzt; hierauf wird dieselbe wieder filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Die saure Flüssigkeit, welche Phosphorsäure, phosphorsaure Kalkerde und etwas Gyps enthielt, wird durch das Natron zerlegt, so, dass die phosphorsaure Kalkerde mit etwas kohlensaurer gemengt, niedergeschlagen wird, das phosphorsaure Natron aber, mit einem geringen Antheile schwefelsauren Natrons gemengt, in der Lösung zurückbleibt. Diese wird filtrirt und zum Krystallisiren abgedunstet. Dieses Salz krystallisirt am besten aus einer Auflösung, die einen kleinen Ueberschuss an kohlensaurem Natron enthält. Es reagirt alkalisch und enthält 64,15 Procent oder 25 Atome Wasser, wovon 61,71 Proc. oder 24 Atome bei einer Temperatur weggehen, die nicht + 100° zu übersteigen braucht; das 25ste Atom aber geht erst bei einer der Glühhitze sehr nahe liegenden Temperatur weg. Wird die concentrirte Auflösung des Salzes an einen Ort gestellt, dessen Temperatur nicht unter + 31° sinkt, so krystallisirt es mit einem anderen Wassergehalt und in einer anderen Krystallform. Es enthält dann 17 Atome Wasser, von denen 16 bei + 100° weggehen, das 17te aber erst bei anfangendem Glühen entweicht. Wird das Salz mit 17 Atomen Wasser wieder aufgelöst und bei einer Temperatur unter + 31° krystallisiren gelassen, so erhält man es mit 25 Atomen Wasser. Das krystallisirte Salz verwittert sehr schnell; es ist in 4 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Wasser löslich. Beim Erhitzen zergeht es zuerst in seinem Krystallwasser, und in der Glühhitze schmilzt nachher das wasserfreie Salz zu einem klaren Glase, welches beim Erkalten undurchsichtig wird. Das krystallisirte Salz wird in der Heilkunde als Laxirmittel gebraucht.

β. *Neutrales* [b]*phosphorsaures Natron;* es entsteht, wenn das vorhergehende Salz beim Erhitzen bis zum Glühen das letzte oder ungerade Atom Wasser verliert. Nach dem Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen giebt es nun ein ganz

anderes Salz als zuvor. Dieser Umstand, so wie dass die Veränderung auf der Entfernung des letzten Wasseratoms beruht, ist von Clarke entdeckt worden. Graham, dessen Ideen über die Phosphorsäure ich schon pag. 36 bei den phosphorsauren Salzen erwähnte, giebt von dem Vorgange hierbei folgende Erklärung: Das ^{c}Phosphat ist als aus $(2\dot{N}a + \dot{H}) + \ddot{\ddot{P}}$ bestehend zu betrachten, so dass also das 25ste (oder 17te) Atom Wasser im Salz als Basis enthalten ist, und daher erst bei einer höheren Temperatur ausgetrieben werden kann. So lange diess nicht geschehen ist, sondern das Salz nur das übrige Wasser verloren hat, ist es noch ^{c}Phosphat geblieben und wird nach dem Auflösen und Umkrystallisiren unverändert wieder erhalten; ist aber auch das basische Wasser weggegangen, so dass nur $\dot{N}a^2\ddot{\ddot{P}}$ übrig bleibt, so hat eine solche Umlegung der Atome stattgefunden, dass bei der Wiederauflösung kein basisches Wasser mehr aufgenommen wird, und man nun eine Verbindung von 1 Atom ^{b}Phosphorsäure mit 2 At. Natron hat, aus der das Natron gegen alle andere Basen ausgetauscht werden kann. Das ^{b}phosphorsaure Natron krystallisirt nach dem Auflösen in siedendheissem Wasser und während des Erkaltens in einer ganz anderen Form wie das ^{c}Phosphat, und bindet dabei 40,72 Proc. oder 10 Atome Krystallwasser. Es verwittert nicht in der Luft. Seine Auflösung in Wasser wird weder durch Kochen noch lange Aufbewahrung in ^{c}Phosphat verwandelt. Nach Stromeyer hat dieses Salz grosse Neigung, mit anderen unlöslichen ^{b}phosphorsauren Salzen lösliche Doppelsalze zu bilden, wesshalb es auch, wenn man es in grossem Ueberschuss anwendet, die darin mit Erd- und Metalloxyd-Salzen gebildeten Niederschläge wieder auflöst. Ausnahmen hiervon machen jedoch die Salze von Baryt-, Strontian- und Kalkerde, so wie die von Quecksilberoxyd und Chromoxyd. Wird zu dem ^{b}Phosphat Salpetersäure gesetzt, so geht die Säure, besonders wenn das Gemisch erhitzt wird, schnell in ^{c}Phosphorsäure über.

γ. Neutrales ^{a}phosphorsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{\ddot{P}}$, wird vom ^{c}Biphosphat im Glühen erhalten und soll bei diesem beschrieben werden.

Zweifach-phosphorsaures Natron. α. ^{c}phosphorsaures $(\dot{N}a\dot{H}^2) + \ddot{\ddot{P}}$. Es entsteht, wenn zu dem neutralen Salz noch

einmal so viel Phosphorsäure, als es schon enthält, gemischt, und zum Krystallisiren verdunstet wird. Das Salz krystallisirt erst aus einer sehr concentrirten Auflösung und bildet sehr grosse und regelmässige Krystalle, die 25,95 oder 4 At. Wasser enthalten. Nach Mitscherlich kann es in zwei ungleichen, unvereinbaren Formen krystallisiren, wiewohl es in beiden denselben Wassergehalt hat; aber die Umstände, welche die Bildung der einen oder der anderen Form bestimmen, sind noch nicht bekannt. In Alkohol ist das Salz nicht löslich. Wird zu neutralem [c]Phosphat weniger Säure gesetzt, als zur Bildung von Biphosphat erforderlich ist, z. B. nur so viel, dass die Lösung des Salzes nicht mehr alkalisch reagirt, so krystallisirt daraus zuerst neutrales Salz, welches alkalisch reagirt, und aus der Mutterlauge nachher Biphosphat, welches sauer reagirt, woraus zu sehen ist, dass die [c]Phosphorsäure nicht die Eigenschaft hat, mit Alkali Verbindungen zu bilden, welche nicht sauer oder alkalisch reagiren. Ein grösserer Säuregehalt, als zur Bildung von Biphosphat, geht mit dem Salz keine Verbindung ein, und bleibt in der Mutterlauge, wenn das Biphosphat krystallisirt, oder kann mit Alkohol abgeschieden werden.

Graham hat gefunden, dass dieses Salz bei + 100° in trockner Luft allmählig seinen halben Wassergehalt verliert, und dass nachher die andere Hälfte zur Austreibung einer höheren Temperatur bedarf. Das Salz besteht dann aus $(\dot{Na} + {}_2\dot{H}) + \ddot{\ddot{P}}$, das heisst, es enthält die für die [c]Phosphorsäure bestimmte Anzahl von Basen-Atomen, von denen hier 1 Atom Alkali und 2 Atome Wasser sind. Es kann auch durch $\dot{Na}\,{}^3\ddot{\ddot{P}} + {}_2\dot{H}\,{}^3\ddot{\ddot{P}}$ repräsentirt werden, während im Gegensatz damit das neutrale Salz ${}_2\dot{Na}\,{}^3\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}\ddot{\ddot{P}}$ wäre. Das saure Salz bildet in neutralen Auflösungen von Silber den gelben Niederschlag, der $\dot{Ag}\,{}^3\ddot{\ddot{P}}$ ist, weil es seine beiden basischen Wasseratome gegen Silberoxyd austauscht. Das bei + 100° verwitterte Salz nimmt beim Auflösen in Wasser sein verlorenes Wasser wieder auf und krystallisirt wieder mit 4 Atomen. Wird es dagegen zwischen + 190° und 206° erhitzt, so verliert es noch ein Atom Wasser, ohne bei dieser Temperatur mehr davon zu verlieren, und es ist nun

β. zweifach-[b]*phosphorsaures Natron*, und besteht aus

$(\dot{Na} + \dot{H}) + \ddot{\dot{P}}$ oder aus $\dot{Na}^2\ddot{\dot{P}} + \dot{H}^2\ddot{\dot{P}}$. Es ist nun in Wasser sehr leicht löslich. Seine Auflösung giebt mit anderen Salzen dieselben Niederschläge wie das neutrale ^{b}Phosphat, weil sich das Wasseratom als Basis gegen andere Basen austauscht. Es verändert sich nicht im Kochen, seine Auflösung kann sehr stark concentrirt werden, ohne dass es krystallisirt, und hinterlässt nach völligem Eintrocknen eine weisse, spröde Salzkruste. Uebersteigt die Temperatur beim Erhitzen des Salzes $+ 206^0$, ohne dass sie aber über $+ 245^0$ geht, so fängt ein Theil des zuletzt zurückgebliebenen Wasseratoms an, vom Salze abgeschieden zu werden, und wird es nun in Wasser gelöst, so erhält man einen unlöslichen pulverförmigen Rückstand, der neutrales ^{a}Phosphat ist, welches sich durch Entweichung des Wassers gebildet hat; seine Menge entspricht der des weggegangenen Wassers. Der andere Theil des Salzes wird wieder vom Wasser aufgelöst, es hat aber in diesem Zustande die Eigenschaft verloren, auf freie Säure zu reagiren. Mit Erd- und Metall-Salzen giebt es dieselben Niederschläge wie das ^{b}Phosphat, und wird es mit kohlensaurem Natron vermischt und zum Krystallisiren abgedampft, so erhält man Krystalle von neutralem ^{b}Phosphat. Was die Ursache des neutralen Verhaltens des Salzes zu Pflanzenfarben sei, ist nicht ausgemittelt, und so lange diess nicht genügend erklärt ist, bleibt immer noch einige Unsicherheit in Graham's Entwickelung des Verhaltens der Phosphorsäuren übrig.

γ. Neutrales ^{a}phosphorsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{\dot{P}}$, wird, gleich dem vorhergehenden, in zwei ungleichen Modificationen erhalten, von denen die eine, wie das entsprechende Kalisalz, in Wasser schwerlöslich oder unlöslich, die andere leichtlöslich ist. Die unlösliche Modification wird gebildet, wenn das Biphosphat so stark erhitzt wird, dass es der Glühhitze nahe kommt, ohne aber wirklich zu glühen. Der Rückstand ist dann, selbst zum feinsten Pulver gerieben, nicht mehr in Wasser löslich, und wenn etwas durch Kochen daraus aufgenommen wird, so ist es in ^{b}Phosphat verwandelt. Die lösliche Modification wird erhalten, wenn das Biphosphat geglüht wird, bis es zu einem klaren farblosen Glas geflossen ist. Es ist nun so leicht löslich, dass es sogar an der Luft zerfliesst. Die Lösung desselben zeigt zwar eine schwache Reaction auf freie Säure, es scheint diess aber nur zufällig

zu sein, und ein Zusatz von 0,04 vom Gewicht des geschmolzenen Salzes an kohlensaurem Natron nimmt nicht allein die saure Reaction weg, sondern bringt schon eine alkalische hervor. Wird das aufgelöste Salz abgedampft, so bildet es zuerst eine klebrige, terpenthinartige Masse, und trocknet dann weiter zu einem durchsichtigen, gummiartigen Körper ein, der 1 Atom chemisch gebundenes Wasser zu enthalten scheint. Wird das trockne Salz eine Zeit lang bis zu + 204° erhitzt, so verwandelt es sich, wenigstens theilweise, in die unlösliche Modification. Seine Auflösung in Wasser geht nicht durch Kochen in eine andere Modification der Säure über. Es kann mit kaustischem Natron vermischt und damit gekocht werden, ohne dass dadurch ein Salz von einer anderen Sättigungsstufe entsteht, was dadurch bewiesen wird, dass Barytwasser, in das Gemisch getropft, einen Niederschlag giebt, dessen Zusammensetzung $\dot{Ba}\ddot{P}$ ist, und dadurch, dass aus der stark concentrirten Flüssigkeit kein basisches Salz krystallisirt erhalten werden kann; lässt man aber das Gemisch eintrocknen und erhält es eine Zeit lang in einer scharfen Sandbadhitze, so erhält man nach dem Wiederauflösen das sogleich zu erwähnende basische ^{c}Phosphat, wenn die Menge des Alkalis dazu hinreichte.

Diese vielen verschiedenen Zustände, in welche das Biphosphat theils durch ungleichen Wassergehalt, theils durch Aenderung der Säure-Modification, versetzt werden kann, sind sehr bemerkenswerth. Sie sind 1) ^{c}Phosphat mit 4 At. Wasser; 2) ^{c}Phosphat mit 2 At. Wasser; 3) ^{b}Phosphat mit 1 At. Wasser und sauer reagirend; 4) dasselbe Salz ohne saure Reaction; 5) unlösliches ^{a}Phosphat; 6) dasselbe Salz in geschmolznem Zustande und in Wasser löslich; 7) dasselbe Salz mit Wassergehalt in klebrigem Zustande, und 8) in gummiartigem, trocknem, aber noch wasserhaltigem Zustande.

Basisches phosphorsaures Natron, $\dot{Na}^3\ddot{P}$. Diese Verbindungsstufe gehört nur der ^{c}Phosphorsäure an, und wird erhalten, wenn das neutrale Salz mit überschüssigem Natronhydrat versetzt, rasch bis zum Erscheinen einer Salzkruste eingedampft, und langsam erkalten gelassen wird, wobei das Salz in feinen, prismatischen Krystallen anschiesst, und eine Mutterlauge hinterlässt, die fast nur Natronhydrat enthält. Durch

Durch abermalige Krystallisation muss das Salz gereinigt werden. Es schmeckt kaustisch alkalisch. Die Krystalle sind gewöhnlich sehr feine, an den Enden schief abgestumpfte, sechsseitige Prismen. In trockner Form verändert es sich nicht, aber in aufgelöstem Zustand zieht es Kohlensäure an. Chlor, Brom und Jod wirken auf das dritte Natronatom darin wie auf freies Alkali. In Betreff seines Wassergehalts zeigten sich Anomalien. Graham, der es zuerst untersuchte, fand, dass es ungefähr 0,80 eines Procents Wasser zurückhält, welches selbst nicht durch Glühen auszutreiben ist, und zu dessen Austreibung er geschmolzenes Biphosphat anwandte. 100 Th. Salz gaben, mit Einschluss dieses Wassers, 56,03 Proc. Krystallwasser, was $23\frac{1}{2}$ Atomen entspricht. Graham erklärt diess für einen Beobachtungsfehler, und nimmt 56,66 Proc. an, was 24 Atome ausmacht, woraus folgen würde, dass in dem basischen Salz 1 Atom Natron das basische Wasseratom in dem neutralen ersetzt habe ohne Veränderung des Krystallwasser-Gehalts, der, wie wir sahen, 24 At. beträgt. 100 Th. Wasser von $15^0,5$ lösen $19\frac{1}{2}$ Th. krystallisirtes Salz auf. Die Krystalle schmelzen in ihrem Krystallwasser bei $+ 76^0 5$. — Wendet man bei der Bereitung dieses Salzes ein Alkali an, welches theilweise kohlensauer ist, so verbindet sich eine kleine Menge des letzteren mit dem krystallisirenden Salz, die sich dann nur schwierig durch Umkrystallisiren davon trennen lässt. Beim Glühen in offnen Gefässen absorbirt das Salz Kohlensäure, jedoch nur bis zu einem gewissen geringen Grade, und die von einem solchen Salz erhaltenen Krystalle enthalten dann $4\frac{1}{3}$ Proc. kohlensaures Natron.

Phosphorsaures Kali-Natron, $\dot{H}\dot{K}^2\ddot{P} + \dot{H}\dot{N}a^2\ddot{P} + 15\dot{H}$, erhält man, nach Mitscherlich, wenn das saure Salz von einer der Basen mit der anderen gesättigt wird; z. B. wenn man zu zweifach-phosphorsaurem Kali so lange kohlensaures Natron mischt, als noch Aufbrausen entsteht. Das Doppelsalz krystallisirt nach dem Abdampfen und enthält 27,38 Proc. phosphorsaures Kali, 22,12 Proc. phosphorsaures Natron und 50,50 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff das 17fache von dem einer der Basen beträgt.

Phosphorigsaures Natron, $\dot{N}a^2\ddot{P}$. Es ist nur schwierig krystallisirt zu erhalten und bildet dann Rhomboëder, die sich

dem Würfel nähern. Es ist in Wasser und wasserfreiem Alkohol sehr löslich.

Unterphosphorigsaures Natron, $\dot{N}a\dot{P}$. Um es zu bereiten, zersetzt man unterphosphorigsaure Kalkerde durch kohlensaures Natron. Im luftleeren Raum verdunstet, bildet die Auflösung perlmutterglänzende vierseitige Tafeln, die an der Luft zerfliessen.

Ueberchlorsaures Natron, $\dot{N}a\dddot{\dot{C}}l$, ist zerfliesslich. Es wird von wasserfreiem Alkohol aufgelöst, bei dessen Verdunstung es in durchsichtigen Blättern krystallisirt.

Chlorsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{\dot{C}}l$. Es bildet sich durch Sättigung von kohlensaurem Natron mit Chlor; allein es ist schwer, das Salz von dem zugleich gebildeten Chlornatrium zu trennen, was man durch Alkohol zu bewirken pflegt, welcher das Salz etwas leichter als das Chlornatrium auflöst. Am besten ist es, entweder Chlorsäure mit Natron zu sättigen, oder 9 Th. chlorsaures Kali mit 7 Th. Kieselfluornatrium und einer hinreichenden Menge Wasser zu kochen, worauf man die Flüssigkeit, die chlorsaures Natron aufgelöst enthält, zur Krystallisation abdampft. Das Salz krystallisirt in Tetraëdern oder in sehr wenig geschobenen Rhomboëdern. Es ist leicht schmelzbar, entwickelt Sauerstoffgas und hinterlässt einen deutlich alkalischen Rückstand. Es ist in 3 Th. kaltem und in unbedeutend weniger kochendem Wasser, so wie auch leicht in Weingeist löslich. Bei sehr feuchter Luft soll es feucht werden.

Chlorigsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{\dot{C}}l$. Es wird auf dieselbe Art wie das entsprechende Kalisalz gebildet; am vortheilhaftesten bereitet man es jedoch durch Zersetzung von chlorigsaurer Kalkerde mit kohlensaurem Natron. Nach Labarraque's Vorschrift löst man 15 Th. des letzteren in 40 Th. Wasser auf, und leitet in die Flüssigkeit alles Chlor, welches sich aus einem Gemisch von 2 Th. Mangansuperoxyd und 6 Th. Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Bei schneller Verdunstung seiner Auflösung schiesst das chlorigsaure Natron in strahligen Krystallen an. Seine verdünnte Auflösung wird viel als desinficirendes Mittel angewendet.

Bromsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{\dot{B}}r$, krystallisirt in Tetraëdern und enthält dann kein Wasser. Nach Mitscherlich ist es

mit dem bromsauren Kali isomorph. Unter + 4° krystallisirt es, nach Löwig, mit Krystallwasser und bildet feine 4seitige Nadeln, die in der Luft verwittern, ohne zu zerfallen. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

Ueberjodsaures Natron, $\dot{Na}\dddot{\dot{I}}$, entsteht, wenn basisches überjodsaures Natron mit der Säure gesättigt wird. Es krystallisirt leicht, ist farblos und in der Luft unveränderlich. Es enthält kein Wasser. *Einfach-basisches überjodsaures Natron*, $\dot{Na}^2\dddot{\dot{I}} = \dot{Na}\dddot{\dot{I}} + \dot{Na}$, entsteht, wenn eine Auflösung von jodsaurem Natron mit wenigstens 3 Atomgewichten Natronhydrat versetzt, und mit Chlor gesättigt wird, wobei sich das Salz in Pulverform abscheidet. Aus einem kochendheissen Gemische des neutralen Salzes mit Natronhydrat kann es krystallisirt erhalten werden. In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem etwas mehr löslich. Es lässt seinen Sauerstoff nur schwierig und erst in der Weissglühhitze entweichen. Es enthält 10 Procent oder 3 At. Wasser, und giebt 23,5 Procent Sauerstoffgas; davon gehen 18 bei einer Temperatur weg, wobei Glas noch nicht schmilzt. Die alsdann zurückbleibende Masse hat mit Chlorkalk grosse Analogie (der ein Gemenge oder eine Verbindung von chlorigsaurer Kalkerde mit basischem Chlorcalcium ist) und besteht aus $\dot{Na}\dot{I} + \dot{Na}^3\dddot{\dot{I}}$, wäre also eine Verbindung von basischem jodigsauren Natron mit Jodnatrium. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, die Lösung reagirt alkalisch und bleicht, eine Eigenschaft, die sie im Kochen verliert, wobei sich jodsaures Natron bildet, indem die Masse leichtlöslich wird. Der Luft ausgesetzt, wird sie allmählig feucht und scheidet auf der Oberfläche Jod aus.

Jodsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{\dot{I}}$. Es bildet sich auf dieselbe Weise wie das Kalisalz. Nach Liebig kann man es aber auch folgendermaassen bereiten: Man übergiesst Jod mit 10 Th. Wasser und leitet so lange Chlor hinein, bis alles Jod aufgelöst ist. Alsdann setzt man kohlensaures Natron hinzu, bis das Jod niedergeschlagen und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das gefällte Jod wird von Neuem mit Chlor behandelt, die Flüssigkeit mit Natron gesättigt, und das Ganze bis zu $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ Rückstand eingedampft. Diesen versetzt man mit seinem halben Volumen Alkohol, welcher das jodsaure Natron ausfällt, das man mit Weingeist auswäscht. Es

bildet kleine Krystallkörner, und enthält kein Wasser. Es schmilzt in der Hitze wie Salpeter, wird dabei zersetzt, giebt Sauerstoffgas nebst etwas Jod und hinterlässt ein etwas alkalisches Jodnatrium. 100 Theile Wasser von + 14°¼ lösen 7,3 Th. Salz auf. In Alkohol ist es unlöslich. *Basisches jodsaures Natron.* Es entsteht, wenn das neutrale Salz mit Natronhydrat versetzt wird. Es ist leichter löslich als jenes, schmeckt alkalisch und enthält viel Krystallwasser; verändert sich in der Luft, schmilzt in der Wärme und detonirt schwach auf glühenden Kohlen.

Jodsaures Natron mit Jodnatrium, $\dot{Na}\ddot{I} + \dot{Na}\ddot{I} + 20\dot{H}$. Sättigt man, nach Mitscherlich's Beobachtung, eine Auflösung von Natronhydrat genau mit Jod, so dass sie nicht durch letzteres gefärbt wird, und lässt an einer Stelle, wo die Temperatur unter + 15° ist, freiwillig verdunsten, so erhält man sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Diese Krystalle scheinen ein aus Jodnatrium und jodsaurem Natron bestehendes Doppelsalz zu sein; in kaltem Wasser ist es löslich, von heissem, so wie von Alkohol, wird es zersetzt in Jodür und in jodsaures Salz. Krystalle von jodsaurem Natron, die sich bei + 5° gebildet hatten, verwandelten sich in Doppelsalz, als sie bei einer Temperatur unter + 15° mit einer concentrirten Auflösung von Jodnatrium übergossen und alsdann einige Zeit lang stehen gelassen wurden. Ueber + 15° findet diese Einwirkung nicht statt. Dieses Salz besteht aus 37,49 Proc. jodsaurem Natron, 28,37 Jodnatrium und 34,15 Krystallwasser; beide Salze enthalten gleich viel Jod und Natrium, und der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem des Natrons wie 20 : 1, was der obigen Formel entspricht. Diese Zusammensetzung kann auch durch $\dot{Na}\ddot{I} + 10\dot{H}$ ausgedrückt werden; allein da die darin vorausgesetzte Verbindung von 1 Doppelatom Jod mit 2 At. Sauerstoff noch nicht bekannt ist, und das Salz so leicht in Jodnatrium und jodsaures Natron zerfällt und aus diesen zusammensetzbar ist, so möchte die zuerst gegebene Formel für die wahrscheinlichste zu halten sein.

Kohlensaures Natron. 1. *Zweifach*, $\dot{Na}C^2$. Man bereitet es auf folgende Art: Man vermischt 4 Theile verwittertes kohlensaures Natron sehr innig mit 1 Theil desselben

Salzes in krystallisirtem Zustand. Dieses Gemenge setzt man der Einwirkung von Kohlensäuregas aus, das sich aus einer in Weingährung begriffenen Masse erzeugt (vergl. pag. 103), oder das man durch Schwefelsäure aus kohlensaurem Kalk entwickelt. Durch kaltes Wasser zieht man nachher das nicht gesättigte kohlensaure Salz aus, wobei das saure Salz als ein weisses Pulver zurückbleibt. Aus einer Auflösung setzt es sich nur in sehr kleinen Krystallen ab. Es schmeckt schwach alkalisch und reagirt zwar nicht auf Curcumäpapier, wohl aber auf Fernambuck- und geröthetes Lackmuspapier alkalisch. Es enthält 10,74 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. Es ist in 13 Th. kaltem Wasser löslich. Im kochendheissen Wasser wird es mit Entwickelung von Kohlensäuregas zerlegt; eben so auch beim gelinden Abdampfen, wo jedoch ein Theil davon unverändert anschiesst. Es hält sich in der Luft und wird nur auf der Oberfläche etwas trübe. Im Kalten trübt es die Auflösungen der Talksalze nicht.

2. *Anderthalb-kohlensaures Natron*, $\dot{N}a^2\ddot{C}^3$. Dieses Salz wird erhalten bei Zerlegung des zweifach-kohlensauren Natrons durch Kochen. Es ist leichter als das vorhergehende, und schwerer als das folgende im Wasser löslich. Es fatiscirt nicht in der Luft. Der Sauerstoff der Basis verhält sich darin zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3. Es enthält 21,8 Proc. oder 4 At. Wasser, kommt zuweilen unter dem Namen Trona-Salz im Handel vor, und enthält gewöhnlich einige Procente schwefelsaures Natron und Kochsalz. In diesem Zustande wird es aus den sogenannten Natron-Seen in Ungarn und besonders in Afrika gewonnen, wo es in der trockenen Jahreszeit, nach der Verdunstung des Wassers, aufgesammelt wird.

3. *Neutrales kohlensaures Natron*, $\dot{N}a\ddot{C}$. Schon beim Natron habe ich erwähnt, dass dieses Salz aus Soda bereitet wird, die man im Wasser auflöst, durchseiht, zur Krystallisation abdampft, und, wenn dann bei $+15^0$ nichts mehr anschiesst, einer Temperatur von 10^0 oder einigen Graden mehr aussetzt, wo dann das einfache Salz krystallisirt. Es bildet grosse Krystalle, zerfällt in trockener Luft, löst sich in 2 Th. kaltem und 1 Th. kochendem Wasser, schmeckt alkalisch und schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, welches 62,9 Proc. seines Gewichts oder 10 Atome ausmacht. Wenn man die

geschmolzene Masse abgiesst, findet man einen Theil des Salzes ungeschmolzen, welches sein Wasser an das Geschmolzene abgegeben hat, und dampft man das letztere ab, so schiesst daraus ein Salz an, welches nur 5 Atome Krystallwasser enthält und in der Luft nicht fatiscirt. Wenn man geschmolzenes krystallisirtes kohlensaures Natron gerinnen lässt, so sinkt dessen Temperatur bis auf $+29^0$ oder $+29\frac{1}{4}^0$ herab; schüttelt man aber die Masse um, so steigt sie schnell bis auf $+33\frac{2}{3}^0$ und hält sich auch darauf während des Gerinnens, so dass $+33\frac{2}{3}^0$ der Gefrierpunkt dieses Salzes zu sein scheint. Das wasserfreie Salz schmilzt leichter als das Kalisalz, und ein Gemenge der beiden Salze ist noch leichter schmelzbar. Das kohlensaure Natron wittert oft in Gestalt eines feinen Filzes aus alten Mauern aus, wo es vermuthlich durch eine langsame Zerlegung des Kochsalzes durch den zum Mauern gebrauchten Kalk erzeugt wird. In einigen Quellwassern kommt es in grosser Menge aufgelöst vor.

Das kohlensaure Natron wird gegenwärtig in bedeutenden Quantitäten aus Glaubersalz fabricirt. Eine weniger vortheilhafte Methode besteht darin, dass man das Glaubersalz durch gewöhnliche Pottasche zersetzt, indem man auf 8 Th. des ersteren $\frac{1}{2}$ Th. Pottasche nimmt. — Das vortheilhafteste, jetzt sehr allgemein und sehr im Grossen angewandte Verfahren ist folgendes: Das wasserfreie schwefelsaure Natron wird mit gleichen Theilen Kreide (oder im Nothfalle mit $\frac{4}{5}$ ungelöschtem Kalk) und $\frac{2}{5}$ fein gepulverter Kohle gemengt, und in einem Flammofen, bei nach und nach verstärktem Feuer, so lange geglüht, bis die Masse weich zu werden anfängt, wo sie dann auf eine Eisenplatte oder auf den steinernen Fussboden herausgezogen, und, während sie noch heiss ist, in kleinere Stücke zerschlagen wird. Die Kohle oxydirt sich bei dieser Arbeit auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure zu Kohlensäure, die sich mit dem Natron verbindet, während der Schwefel mit der Kalkerde (welche durch gemeinschaftliche Einwirkung der Hitze und der Kohle von ihrem Sauerstoff und ihrer Kohlensäure befreit worden ist) Schwefelcalcium bildet, welches im Wasser schwerlöslich ist.

Die erhaltene Masse ist grau und sieht aus wie rohe Soda. Sie löst sich schwer und langsam im Wasser auf, wenn sie nicht fein gepulvert ist; man hilft sich aber auf die Weise,

dass man sie in einen geheizten Ofen legt und mitunter mit Wasser besprengt, so dass sie einer Atmosphäre von Wassergas ausgesetzt ist, wodurch sie aufschwillt, zerfällt und dann leichter löslich wird. Das ungelöste Schwefelcalcium wird abgesondert, und die Flüssigkeit in Bleigefässen abgedampft. Das kohlensaure Natron fällt dabei zu Boden, und wird, sobald es sich erzeugt hat, ausgeschöpft und zum Abtropfen über die Abdampfpfanne in Körbe gelegt; endlich, wenn kein Natron sich mehr absetzt, wird die zurückbleibende Flüssigkeit abgegossen, die von gelblichbrauner Farbe ist, und beim Erkalten zu einer röthlichen Salzmasse erstarrt, die, unter anderm, Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron enthält. Das abgesetzte kohlensaure Natron muss mehrere Male aufgelöst und umkrystallisirt werden.

Dieses Verfahren wurde von Leblanc erfunden, und hat in neuerer Zeit so vielen Gewinn gebracht, dass man das schwefelsaure Natron jetzt aus Kochsalz und Schwefelsäure gar häufig in so grossem Maassstabe bereitet, dass man die Chlorwasserstoffsäure unbenutzt fortgehen lassen muss. Das Schwierigste, was die Sodafabrikanten dabei zu überwinden haben, ist, sich des sauren Gases zu entledigen, welches, in die Atmosphäre hinausgeleitet, weit und breit umher die Vegetation zerstört.

Auch aus dem Kochsalz kann das Natron durch Zersetzung mit Pottasche erhalten werden. Man löst gleiche Theile von beiden in 5 Theilen Wasser auf, filtrirt die Auflösung und dampft sie ab, bis ein Tropfen davon auf kaltem Bleche Krystallnadeln giebt, worauf alsdann das Chlorkalium beim Erkalten anschiesst. Die von diesen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird einer Kälte von einigen Graden ausgesetzt, wo dann das Natron krystallisirt. Beim abermaligen Abdampfen der rückständigen Mutterlauge wird noch mehr Chlorkalium, und dann beim Erkalten mehr Natron gewonnen. Dieses Verfahren ist für eine fabrikmässige Bereitung des Natrons im Grossen weniger vortheilhaft; auch ist das erhaltene Natron zu sehr von kohlensaurem Kali und Chlorkalium verunreinigt.

Man kann sogar Natron aus Kochsalz erhalten, wenn man es mit gebranntem Kalk mengt und stets feucht hält. Nach einiger Zeit fängt kohlensaures Natron auf der Oberfläche

fläche an zu effloresciren. Dieses Verfahren giebt indessen eine so geringe Ausbeute, dass es nicht lohnt. Vermuthlich geschieht es durch eine ähnliche Zerlegung des Kochsalzes, wenn Natron auf alten Mauern oder an manchen Stellen des Erdbodens in Egypten und Ostindien auswittert.

Oxalsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{C}$, ist im Wasser schwerlöslich; mit etwas Ueberschuss von Alkali ist es leichter, mit Ueberschuss von Säure aber schwerer löslich. Nach Berard hält das neutrale 12 Proc. oder 1 At. Wasser, und im sauren Salze ist das Natron mit doppelt so viel Säure und Krystallwasser als im neutralen verbunden. Ein vierfach-oxalsaures Natron lässt sich nicht hervorbringen.

Oxalsaures Kali-Natron erhält man durch Sättigung von zweifach-oxalsaurem Kali mit kohlensaurem Natron und Abdampfung der Auflösung. Die Krystalle haben dem Ansehen nach mit Alaun Aehnlichkeit und verwittern in der Luft.

Borsaures Natron. 1. *Zweifach* (Borax), $\dot{Na}\dot{B}^2$. Dieses Salz wittert an einigen Orten aus der Erde aus. Das meiste wird unter dem Namen Tinkal oder roher Borax aus dem südlichen Asien zu uns gebracht. Es wird in Holland gereinigt und heisst dann raffinirter Borax. Der Tinkal giebt ungefähr die Hälfte seines Gewichts reinen Borax; das Uebrige soll aus einer seifenartigen Verbindung von Natron mit einem fettigen Stoffe bestehen. Das meiste dieser Verbindung sitzt auf der Oberfläche dieses Salzes; um es davon zu reinigen, übergiesst man den Tinkal einige Zoll hoch mit kaltem Wasser, und setzt nach Verlauf einiger Stunden $\frac{1}{400}$ seines Gewichts frisch gelöschten Kalk hinzu. Die Masse wird hierauf gut umgerührt und 12 Stunden stehen gelassen, dann aber stark umgeschüttelt und das trübe Wasser abgegossen. Man lässt es sich setzen, und sobald es sich abgeklärt hat, wozu $\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich ist, wird dasselbe wieder auf das Salz gegossen, das letztere gut durch einander gerieben, und dann das Trübe wieder zum Abklären abgegossen. Diess wird so lange wiederholt, als das Wasser noch etwas Trübes aufnimmt. Das auf diese Weise ausgewaschene Salz wird hierauf in $2\frac{1}{2}$ Theilen kochendem Wasser aufgelöst, und diese Lösung mit einer Lösung von Chlorcalcium so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, wobei gewöhnlich 2 Procent vom

Gewichte des Tinkals verloren gehen. Die seifenartige Verbindung wird dabei zersetzt und die Kalkerde schlägt sich in einer unlöslichen Verbindung mit dem Fette nieder. Man kocht nachher die Flüssigkeit bis zu 18 bis 20° nach Beaumé's Areometer ein, und lässt sie sodann in hölzernen oder bleiernen Gefässen langsam abkühlen, indem man diese Gefässe entweder mit einer warmen Atmosphäre umgiebt, oder mit Stroh umwickelt, welches eine zu schnelle Abkühlung verhütet.

Der Borax hat einen süsslichen Laugengeschmack und reagirt alkalisch; er ist in 12 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Wasser löslich, verwittert schwach und langsam in trockener Luft, und leuchtet stark, wenn man ihn im Dunkeln zusammenreibt. Er schmilzt auf glühenden Kohlen und windet und bläht sich dabei auf; zuletzt bleibt eine aufgeschwollene weisse Masse zurück, die leicht zu Pulver zerfällt. Er verliert dabei 47,1 Proc. oder 10 Atome Krystallwasser. Nach den Versuchen von Payen kann man den Borax mit nur 30 Procent oder 5 Atomen Krystallwasser und in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten, wenn man die Auflösung bei einer Temperatur über + 30° krystallisiren lässt. Diese Art verwittert nicht. Erhitzt man den Borax, so schmilzt er zu einem klaren, ungefärbten Glase, das sich in Wasser wieder auflöst. Er wird als Flussmittel beim Löthen, bei der Glasfabrication, so wie bei Löthrohr-Versuchen gebraucht. Man schmilzt mit ihm die Körper zusammen, welche man untersuchen will, und bildet damit Gläser, aus deren Farbe man oft sehr geringe Mengen solcher Metalloxyde erkennt oder auffindet, welche gefärbte Gläser geben. Man hat auch einen mit Salpetersäure neutralisirten Borax dazu vorgeschlagen; allein dann darf das Blasen nicht auf Kohle geschehen.

In Frankreich fabricirt man dieses Salz im Grossen auf die Weise, dass man die Borsäure, die man aus Italien bezieht, wo sie in dem Wasser einiger kleinen Seen vorkommt, mit Natron sättiget und krystallisirt. Dieser Borax ist reiner, als der raffinirte ostindische, hat aber den Uebelstand, dass sich seine Krystalle sehr leicht nach ihren natürlichen Spaltungsflächen trennen, und daher zerbröckeln, wenn man sie zum Behuf des Löthens braucht und die heissen Metalle damit bestreicht, wo dann die abfallenden Stückchen verloren gehen.

Man kann dem aber zuvorkommen, wenn man der Boraxauflösung vor dem Krystallisiren etwas Tinkal zusetzt.

Der fettige Stoff, welcher den Tinkal umgiebt, kann durch Säuren davon geschieden werden. Er löst sich selbst in kochendheissem Alkohol schwer auf, dagegen ist er nach Robiquet's Versuchen im Aether, selbst im kalten, leichtlöslich. Nach dem Abdampfen hinterlässt der Aether ein dunkelbraunes ranziges Oel, welches Borsäure enthält, die sich aber durch Wasser ausziehen lässt.

Das Salz, welches man erhält, wenn man Borax mit noch einmal so viel Borsäure, als er schon enthält, verbindet, ist noch wenig bekannt. Es krystallisirt schwer.

2. *Neutrales borsaures Natron*, $\dot{N}a\ddot{B}$, wird gebildet, wenn 1 Atomgewicht Borax mit 1 Atomgewicht kohlensaurem Natron zusammengerieben und zum strengen Glühen erhitzt wird. Nimmt man hierzu wasserhaltigen Borax, so muss das Gefäss sehr gross sein, weil sich die Masse stark aufbläht, ohne zusammenzufallen. Nachdem diess aufgehört hat, drückt man sie zusammen und glüht sie stark durch. Dieses Salz ist so strengflüssig, dass es bei einer Temperatur, wobei Silber schmilzt, nicht flüssig wird. Es schmeckt scharf alkalisch, löst sich leicht in Wasser, besonders warmen, und war dessen Menge richtig getroffen, so krystallisirt es beim Erkalten der Lösung in grossen und regelmässigen Krystallen, die 52,11 Proc. Wasser enthalten, was 8 Atome ausmacht. Diese schmelzen bei + 57° in ihrem Krystallwasser; aber die Masse erstarrt nachher nicht wieder, sondern bleibt, selbst bei einer Temperatur von 0° und in der Ruhe, lange flüssig. Allmählig schiessen darin Krystalle von weniger regelmässiger Form an, indem eine geringe Menge nicht weiter krystallisirender Flüssigkeit übrig bleibt. Das letztere Salz enthält 44,93 Proc. oder 6 At. Krystallwasser. Dieses Salz wird sowohl in fester als in aufgelöster Form von der Kohlensäure der Luft zersetzt und in ein Gemenge von Borax und kohlensaurem Natron verwandelt. Wird die Auflösung alsdann gekocht, so wird die Kohlensäure wieder langsam ausgetrieben und wieder neutrales borsaures Natron gebildet. Nach Arfvedson's Versuchen erhält man durch Zusammenschmelzen von Borax mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron ein Salz, welches 3 At. Natron auf 2 At. Borsäure enthält, welche Zusammensetzung

aus der beim Schmelzen ausgetriebenen Quantität Kohlensäure folgt; der Rückstand ist nicht weiter untersucht.

Kieselsaures Natron. Es hat dieselben Eigenschaften wie das kieselsaure Kali, und bildet ein völlig gleiches sogenanntes Wasserglas, welches in technischer Anwendung, nach den Versuchen von Fuchs, selbst das mit Kali bereitete übertrifft.

Glas. Dieses kann im Allgemeinen als geschmolzenes saures kieselsaures Alkali, mehr oder weniger mit kieselsauren Erden und Metalloxyden vermischt, betrachtet werden. — Das Glas wurde von phönizischen Kaufleuten entdeckt, welche Natron aus Egypten führten, indem sie sich eines Tages an den Ufern des Belus lagerten, und beim Anzünden eines Feuers ein paar Stücke Natron als Dreifuss brauchten, welche dabei mit dem Sande zu Glas zusammenschmolzen. Die Anwendung des Glases ging indessen so langsam vor sich, dass man noch im dritten und vierten Jahrhunderte erst an wenigen Orten Fensterscheiben hatte.

Im Grossen wird das Glas aus Kieselsand oder reinem Quarz mit Pottasche oder Soda bereitet. Es giebt zwei Hauptarten davon, das weisse (farblose) und grüne. Von ersterem unterscheidet man, nach den verschiedenen Graden seiner Durchsichtigkeit und seines Brechungsvermögens, Krystallglas, Flintglas, Kronglas u. s. w.

Weisses Fensterglas wird aus 60 Th. Kieselsand, 30 reiner Pottasche, 15 Salpeter, 1 Borax und 1 bis $1\frac{1}{2}$ weissem Arsenik zusammengeschmolzen, oder: Kieselsand 100 Th., Pottasche 50 bis 65, gelöschter Kalk 6 bis 12, Glasabfall beim Blasen des nämlichen Glases 10 bis 100.

Krystallglas bereitet man aus 120 Th. Kieselsand oder Feldspath, 46 Pottasche, 7 Salpeter, 6 weissem Arsenik und $\frac{1}{8}$ Braunstein, oder Kieselsand 100 Th., Soda von Alicante 100, Glasabfall 100, Braunstein $\frac{1}{2}$ bis 1.

Flintglas aus 120 Th. weissem Sand, 35 Pottasche, 40 Mennige, 13 Salpeter, 6 weissem Arsenik, und $\frac{1}{2}$ Braunstein, oder: Kieselsand 100 Th., Mennige 80 bis 85, gereinigte Pottasche 35 bis 40, Salpeter 2 bis 3, Braunstein 0,06.

Spiegelglas aus 60 Th. Kieselsand, 25 Pottasche, 15 Salpeter, 7 Borax und $\frac{1}{8}$ Braunstein, oder Kieselsand 100 Th., gereinigte Soda 45 bis 48, gelöschter Kalk 12,

Glaubersalz 100. — Uebrigens sind die Vorschriften dazu sehr mannigfaltig.

Das grüne Glas oder Bouteillenglas wird aus 2 Th. Asche, 1 Sand und einem Antheile von Kochsalz, oder von Kieselsand 100 Th., Varec (Soda) 200, Asche 50, Bouteillenscherben 100, zusammengeschmolzen. Zum grünen Fensterglase nimmt man 60 Th. Sand, 25 Pottasche, 10 Kochsalz, 5 Salpeter, 2 weissen Arsenik und $\frac{1}{4}$ Braunstein. Zum grünen Glase bedient man sich mit grossem Vortheile der ausgelaugten Holzasche, deren reineres Alkali zum weissen Glase angewandt wird. Diese ausgelaugte Asche enthält kieselsaures Kali mit kieselsaurer Kalkerde und Thonerde verbunden, welches man nachher durch Zusatz von Sand in grünes Glas verwandelt. — In neuerer Zeit bedient man sich mit Vortheil, statt des kohlensauren, des schwefelsauren Natrons, mit einem kleinen Zusatz von Kohlenpulver, wodurch schwefligsaures Natron gebildet wird, aus welchem die Kieselsäure in anhaltendem Feuer die Schwefelsäure austreibt.

Berthier und Dumas haben durch Analysen von fertigem Glas Aufschluss über die Zusammensetzung von verschiedenen Glassorten im Allgemeinen zu erlangen gesucht. Dumas glaubt zu finden, dass die Bestandtheile des Glases mehrentheils in bestimmten Proportionen miteinander verbunden sind. Nach ihm enthält das meiste Glas 3 Basen: Kali, Natron und Kalkerde, verbunden mit Kieselsäure in einem solchen Verhältnisse, dass ihr Sauerstoff das 4fache von dem der Basen beträgt; zugleich fand er im Glase veränderliche Mengen von kieselsaurer Thonerde. Nach seinen Analysen fiel der Thonerde-Gehalt zwischen 2 und 10 Proc. Folgendes sind die Resultate einiger seiner Analysen:

Bestandtheile.	Böhmisch. Glas.	Crowngl.	Weisses Fensterglas.	Desgl. härteres	Spiegelglas.	Bouteillenglas.	Desgl. leicht entglasbar.
Kieselsäure	69,4	62,8	69,65	69,25	75,9	53,55	45,6
Thonerde	9,6	2,6	1,82	2,20	2,8	6,01	14,0
Kalkerde	9,2	12,5	13,31	17,25	3,8	29,22	28,1
Kali	11,8	22,1	—	—	—	5,48	6,1
Natron	—	—	15,22	11,30	17,6	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	5,74	6,2

Der Sauerstoff der Kieselsäure verhält sich zu dem der Basen = 4:1 im böhmischen Glas, Crownglas und Fensterglas, = 6:1 im Spiegelglas, = 2:1 im ersten Fensterglas. Natürlicherweise können diese Verhältnisse nur Approximationen sein.

Berthier's Untersuchung gab keine solche Annäherungen zu bestimmten Proportionen, wie sich auch erwarten liess, da die Vorschriften, nach denen an verschiedenen Orten das Glas zusammengeschmolzen wird, sich nur auf versuchte Mischungsverhältnisse gründen, wie sie durch die Erfahrung veranlasst worden sind. Folgendes sind einige von Berthier's Resultaten:

Bestandtheile.	Weisses französ. Glas.	Weisses böhmisch. Glas.	Weisses venetian. Glas.	Leicht schmelzbare franz. Glasröhre.	Halbgrün. zu Apoth.-flaschen.	Französ. Bouteillenglas.	Französ. Desgl.
Kieselsäure	72,0	71,7	68,6	69,2	69,2	60,0	59,6
Kalkerde	6,4	10,3	11,0	7,6	13,0	22,3	18,0
Kali	—	12,7	6,9	15,8	8,0	—	3,2
Natron	17	2,5	8,1	3,0	3,0	3,1	—
Talkerde	—	—	2,1	2,0	0,6	—	7,0
Thonerde	2,6	0,4	1,2	1,2	3,6	8,0	6,8
Eisenoxyd	—	0,3	0,2	0,5	1,6	4,0	4,4
Manganoxyd	1,1	0,2	0,1	—	—	1,2	0,4

Unter anderen Verschiedenheiten zwischen diesen analytischen Angaben beider Chemiker ist besonders der Unterschied in dem Kieselsäure-Gehalt des Bouteillenglases hervorzuheben, der von $6\frac{1}{2}$ bis 14 Proc. geht.

Die verschiedenen Ingredienzien, welche den sogenannten Glassatz ausmachen, werden fein gepulvert, gesiebt, genau miteinander gemengt und dann gewöhnlich gebrannt (gefrittet), so dass sie zu einer Masse zusammensintern. Diese wird nun in feuerfesten, grossen Thontiegeln (Glashäfen) eingeschmolzen; wenn sie vollkommen geschmolzen und blasenfrei geworden ist, werden die auf der Oberfläche ausgeschiedenen fremden Salze (die Glasgalle) abgeschöpft, und das Glas alsdann verarbeitet. Die fertigen Glaswaaren müssen in einem besonderen Ofen (dem Kühlofen) langsam abkühlen, weil das Glas sonst spröde wird, und bei der geringsten Gewalt, oder bei unbedeutenden Temperatur-Veränderungen, leicht zerspringt.

Je langsamer es abkühlt, desto haltbarer ist es, und umgekehrt. Inzwischen hat man beobachtet, dass Glas, welches zu schnell abgekühlt und spröde geworden ist, wenn man es in einen Topf voll Wasser steckt, dieses bis zum Kochen erhitzt, dann zugedeckt hinstellt und so langsam als möglich erkalten lässt, durch dieses langsamere Abkühlen sehr verbessert wird.

Die Ursache der Sprödigkeit des schnell erkalteten Glases ist, dass das Aeussere durch das Abkühlen sich schneller zusammenzieht, als das Innere; dadurch gerathen die kleinsten Theilchen des Glases in eine andere Stellung gegen einander und werden dann durch die geringste Gewalt von einander getrennt, oder durch eine unvorsichtig schnelle Erwärmung oder Erkältung geneigt gemacht, ihre Lage gegen einander zu ändern. Man sieht diess an den sogenannten Glastropfen und Springkolben. Die ersteren sind Tropfen von geschmolzenem Glase, die man in kaltes Wasser fallen lässt, wobei sie einen langen dünnen Schweif bekommen, der zuerst abkühlt. Auf das dickere Ende, welches langsamer erkaltet, kann man schlagen u. s. w., ohne dass es entzwei geht; bricht man aber die Spitze ab, so zerfällt der ganze Tropfen mit einem Knall zu Pulver. Springkolben sind gewöhnliche kleine Glaskolben mit dickem Boden, welche aber nicht in den Kühlofen gekommen sind. Ihre innere Oberfläche ist am langsamsten erkaltet, und hält den ganzen Kolben so zusammen, dass er kleine Stösse von aussen, und das Auffallen runder, glatter Körper von innen aushält; sobald man aber einen eckigen Körper, selbst einen ganz kleinen, z. B. ein kleines Splitterchen Feuerstein, hineinfallen lässt, so fällt der Boden heraus und der Kolben zerspringt, und zwar durch Aufhebung der Spannung, in welcher die äussere Oberfläche vorher erhalten wurde. Man kann sich dieses Verhalten durch die Vergleichung mit einem straff ausgespannten Stück Zeug versinnlichen, welches der Spannung so lange widersteht, als es noch unverletzt ist, aber bei dem kleinsten Risse, den man mit einer Scheere oder einem Messer hinein macht, zerreisst.

Alkali, Kalkerde und Kieselsäure sind die Hauptbestandtheile des Glases. Natron giebt ein leichtflüssigeres und blasenfreieres Glas, als Kali, macht es aber gewöhnlich etwas

grünlich. Ein Zusatz von Kochsalz dient meist dazu, dem Glase einen Zusatz von Natron zu geben, indem sich Chlorkalium als Glasgalle ausscheidet. Salpeter, Arsenik und Mangan setzt man desshalb zu, um mittelst ihres Sauerstoffs solche brennbare Stoffe zu verbrennen, welche etwa in die Masse gekommen sein und dieselbe färben könnten. Das Bleioxyd macht das Glas leichter schmelzbar und daher gleichförmiger und weniger blasig und streifig. Das grüne Glas hat seine Farbe von dem in der Asche enthaltenen Eisenoxyd. Sie wird vermindert durch einen passenden Zusatz von Braunstein, den man auch dem weissen Glase zusetzt, um ihm allen Schein in's Grüne zu benehmen.

Schlechtes Glas, welches zuviel Basen enthält, wird mit der Zeit trübe und verwittert auf der Oberfläche. Wenn man es erhitzt, wird es, selbst noch unter der Siedehitze, auf der Oberfläche zerlegt, undurchsichtig, und es blättern sich kleine Schuppen davon ab.

Gutes Glas ist vollkommen durchsichtig. Sein spec. Gew. wechselt zwischen 2,3 und 4,0 nach Verhältniss der darin enthaltenen Menge Bleioxyds. In der Glühhitze lässt es sich zu so feinen Fäden ziehen, dass man sie kaum mit blossen Augen erkennen kann. Es ist elastisch und klingend, und wird, ausser von der Fluorwasserstoffsäure und von starken Laugen ätzender Alkalien, nur von wenigen Stoffen angegriffen. In höherer Temperatur wird es selbst von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure angegriffen, und durch lange anhaltendes Kochen wird es sogar vom Wasser zerlegt, wie ich im 1 Th. pag. 361 schon erwähnt habe. Natronglas widersteht der Einwirkung der Säuren weit besser als das Kaliglas, weil das Natron eine schwächere Basis ist. Am schlechtesten ist, zum chemischen Gebrauch, das Glas, welches viel kieselsaure Kalkerde enthält, weil diese im Schmelzen nicht hinlänglich sich mit Kieselsäure übersättigen kann, um der Wirkung der Säuren zu widerstehen.

Ehe man Glas zum chemischen Gebrauche anwendet, muss man es zuvor prüfen, was am besten auf die Weise geschieht, dass man einige Stunden lang Königswasser darin bis zur Trockne einkocht, und dann das Glas auswäscht und trocknet. Wenn das Glas bei völliger Trockenheit keinen Fleck auf dem Boden hat, und folglich nicht angegriffen ist,

so ist es gut. Bei Analysen kann man kein Glas anwenden, welches nicht diese Probe ausgehalten hat; und solches ist (in Schweden) selten, weil man zur Bereitung desselben fast allgemein Pottasche und keine Soda anwendet.

Undurchsichtiges weisses Glas, oder sogenanntes Beinglas oder Milchglas erhält man durch Zusammenschmelzen des Glases mit weissgebrannten Knochen; $\frac{1}{3}$ Knochenmehl macht dasselbe vollkommen weiss und undurchsichtig.

Es ist hier endlich noch einer Abänderung des Glases zu erwähnen, die man, nach ihrem Entdecker, Réaumur'sches Porzellan nennt. Man erhält sie, wenn man Glas mit Gyps oder Sand umgiebt, in einen Ofen einsetzt, und darin lange glühend erhält, ohne es zu schmelzen. Es verliert dabei seine Durchsichtigkeit, wird im Bruche wie krystallinisch, bekommt eine unebene Oberfläche, widersteht dem Temperaturwechsel und äusserer Gewalt kräftiger als vorher, ritzt das Glas, giebt Funken am Stahl und gleicht einigermaassen dem Porzellan. Man glaubte lange, dass das Glas bei dieser Behandlung einen grossen Theil seines Alkalis verliere und das Zurückbleibende mehr Kieselsäure enthalte; diess ist aber unrichtig. Die Zusammensetzung bleibt dieselbe; allein die kleinsten Theilchen des Glases ändern in dem erweichten Zustande, während des langen Glühens, ihre Lage gegen einander, und nehmen, ihrer Aggregationskraft folgend, ein krystallinisches Gefüge an. Réaumur's Porzellan ist daher nichts anderes, als eine krystallinische Glasmasse.

Essigsaures Natron, $\dot{N}a\bar{A}$. Es bildet klare, prismatische Krystalle, die 40,11 Proc. oder 6 Atome Wasser enthalten, und nur langsam an der Luft verwittern. Es hat einen scharf salzigen, nicht unangenehmen Geschmack, und ist in 2,86 Th. kaltem Wasser löslich. Auch von Alkohol wird es aufgelöst.

Weinsaures Natron. 1. *Neutrales*, $\dot{N}a\bar{T}$, ist in der Luft unveränderlich, zerfällt aber bei gelindem Erhitzen. Es ist in 5 Th. kaltem Wasser, und nach allen Verhältnissen in kochendem Wasser löslich, so dass es sogar durch $\frac{1}{24}$ des letzteren flüssig erhalten wird. In wasserfreiem Alkohol ist es nicht löslich. Es enthält, nach Bucholz, 17 Proc. oder 2 Atome Wasser. 2. *Zweifach-weinsaures Natron*, $\dot{N}a\bar{T}^2$, erhält

erhält man, wenn man das vorhergehende Salz in 8 Theilen kochendheissem Wasser auflöst und mit seinem halben Gewicht Weinsäure, die in so wenig Wasser wie möglich aufgelöst ist, vermischt. Nach dem Abdampfen schiesst es beim Abkühlen in kleinen Krystallen an. Es hat einen sauren, schwach salzigen Geschmack, löst sich in 8 Th. kaltem und in 1,8 Th. kochendem Wasser auf; ist dagegen im Alkohol unlöslich. Es enthält 14 Proc. oder 3 Atome Wasser. Es verbindet sich, wie das Kalisalz, mit der Borsäure, und giebt damit ein saures Salz, das nach dem Abdampfen an der Luft wieder feucht wird.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) $\dot{K}\bar{T} + \dot{N}a\,\bar{T}$, erhält man durch Sättigung des Weinsteins mit Natron und langsame Abdampfung der Lösung zum Krystallisiren. Das krystallisirte Salz enthält oft einen Antheil weinsauren Kalk, wovon es durch abermaliges Auflösen und Krystallisiren befreit werden muss. Man bereitet dasselbe auch auf die Weise, dass man 6 Th. Weinstein mit Kali sättigt und dann mit einer Auflösung von 5 Th. Glaubersalz vermischt. Nach dem Einkochen krystallisirt erst das schwefelsaure Kali und dann das Doppelsalz. Dieses Salz zeichnet sich durch seine grossen Krystalle aus. Es hat einen unangenehmen salzigen Geschmack, verändert sich an der Luft wenig, ausgenommen, dass es in trockener und warmer Luft auf der Oberfläche verwittert. Es enthält 30 Proc. oder 10 Atome Krystallwasser. Es lässt sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in weit weniger warmen Wasser auflösen. Man braucht es in der Heilkunde; es ist nach dem Apotheker Seignette von la Rochelle benannt, der es zuerst bereitete.

Zweifach-weinsaures Natron und Borsäure bilden ein mit dem entsprechenden Kalisalz analog zusammengesetztes Salz $= \dot{N}a\bar{T} + \ddot{B}\bar{T}$. Man erhält es, wenn 1 Atomgewicht saures weinsaures Natron und 1 Atomgewicht krystallisirte Borsäure in Wasser aufgelöst und abgedampft werden. Es gleicht völlig dem Kalisalz, und enthält, nach Duflos, 66,59 Weinsäure, 17,70 Borsäure und 15,71 Natron.

Tartarus boraxatus wird ein in der Heilkunde angewandtes Salz genannt, welches durch Auflösung von saurem weinsauren Kali in einer Lösung von Borax erhalten wird. Nach Duflos kann 1 Atomgewicht Borax 3 Atomgewichte saures

weinsaures Kali in Wasser löslich machen. Man filtrirt das überschüssige Kalisalz ab und verdunstet, worauf eine zähe, klebrige, in der Luft feucht werdende Masse zurückbleibt. Nach völliger Eintrocknung des Salzes ist alles Krystallwasser vom Borax weggegangen, während das des Weinsteins in der Verbindung bleibt. Das Salz ist in einem gleichen Gewicht Wasser löslich; in Alkohol ist es unlöslich. Es besteht aus 59,661 Weinsäure, 10,437 Borsäure, 4,679 Natron, 21,184 Kali und 4,039 Wasser, $= \dot{Na}\overline{T} + {}_3\dot{K}\overline{T} + {}_2\ddot{B}\overline{T} + {}_3\dot{H}$.

Ein ganz ähnliches Salz wird mit *Borax und saurem weinsauren Natron* erhalten. Seine Zusammensetzung kann durch ${}_2\dot{Na}\overline{T} + \ddot{B}\overline{T}$ ausgedrückt werden, und zeigt, dass das Vorhergehende nichts Anderes als ein Gemenge von zwei Doppelsalzen ist, nämlich von 1 Atom vom Natronsalz und 3 At. vom Kalisalz.

Im Uebrigen verdient bemerkt zu werden, dass das mit Borax und saurem weinsauren Natron bereitete Salz auf 1 At. weinsaure Borsäure doppelt so viel weinsaures Natron enthält, als das aus saurem weinsauren Natron und Borsäure dargestellte. Die Zusammensetzung dieser verschiedenen Verbindungen von Weinsäure, Borsäure und Alkali ist von Duflos ausgemittelt worden, nachdem diess früher von mehreren Chemikern vergebens versucht worden war.

Brenzweinsaures Natron ist ein zerfliessliches Salz.

Citronensaures Natron. 1. *Neutrales*, $\dot{Na}\overline{C}$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten einer fast syrupdicken Lösung in grossen und regelmässigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen. Es hat einen angenehmen, salzigen Geschmack, und löst sich sehr langsam wieder in Wasser auf, so dass es sich ohne grossen Verlust von der Mutterlauge abspülen lässt. In Betreff seines Wassergehalts bietet dieses Salz ein ungewöhnliches Verhältniss dar. Bei $+ 100^0$ verliert es $17\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, was $2\frac{1}{3}$ At. ausmacht, und behält dabei 1 Atom zurück, so dass das bei $+ 100^0$ getrocknete Salz $= \dot{Na}\overline{C} + \dot{H}$ ist. Es ist in diesem Zustande nicht zerfallen und ist halb durchsichtig. Der ganze Wassergehalt beträgt 25 Proc., d. h. 3 At. Salz enthalten zusammen 10 At. Krystallwasser. Wird das bei $+ 100^0$ getrocknete Salz bis zu ungefähr $+ 200^0$ erhitzt, so wird es milchweiss, gleich einem verwitterten

Salz, und verliert dabei noch 10 Proc. an Gewicht. Dieser Verlust ist gleichwohl nichts Anderes als Wasser, obgleich das Salz nur 7,5 Proc. enthielt. Das Uebrige hat sich aus den Bestandtheilen der Säure gebildet. Diese Veränderung der Säure ist indessen nicht bloss dem Natronsalz eigenthümlich, sondern findet bei allen neutralen citronensauren Salzen der stärkeren Basen statt. Dieses Wasser, so wie auch das Krystallwasser, wird wieder aufgenommen, wenn man das Salz wieder mit Wasser übergiesst. Ich habe bereits bei Beschreibung der Säure dieses ungewöhnlichen Verhaltens erwähnt. Ueber + 230° wird das Salz gelb und löst sich dann mit gelber Farbe auf; ist aber die Zersetzung nicht zu weit gegangen, so schlägt sich die färbende Materie beim Abdampfen nieder, und das Salz krystallisirt farblos. In Alkohol ist das citronensaure Natron nicht löslich.

2. *Anderthalb - citronensaures Natron*, $\dot{Na}^2\bar{C}^3$, entsteht, wenn zur Auflösung des neutralen Salzes noch halb so viel Citronensäure, als das Salz bereits enthält, gesetzt, und freiwillig verdunsten gelassen wird. Dabei setzt sich kein neutrales Salz mehr ab, sondern das Gemenge erstarrt zu einer Masse feiner, prismatischer Krystalle, die angenehm säuerlich schmecken und sich in der Luft nicht verändern.

3. *Zweifach - citronensaures Natron*, $\dot{Na}\bar{C}^2$, entsteht, wenn das neutrale mit noch einmal so viel Citronensäure, als es schon enthält, versetzt wird. Das saure Salz trocknet in der Luft zu einer klaren, gummiartigen, zersprungenen Masse ein, die aber, wenn das Eintrocknen in der Wärme geschieht, Krystallisationspunkte bekommt, von denen aus sich die Krystallisation über die ganze Masse ausbreitet. Es verändert sich nicht in der Luft, löst sich etwas in Alkohol und setzt sich aus einer kochendheiss gesättigten, erkaltenden Lösung in krystallinischen Körnern ab.

Aepfelsaures Natron, $\dot{Na}\bar{M}$, bildet eine zerfliessende Salzmasse. Das saure Salz krystallisirt.

Ameisensaures Natron, $\dot{Na}\bar{F}$, ist krystallisirbar, und wird an der Luft nicht feucht. In 2 Th. kaltem Wasser löslich.

Bernsteinsaures Natron, $\dot{Na}\bar{S}$, krystallisirt in Prismen, schmeckt bitter, und wird in höherer Temperatur zerstört,

ohne zu schmelzen. Es wird häufig zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Metalloxyden angewendet.

Knallsaures Natron, $\dot{Na}\dot{C}y$, krystallisirt, nach E. Davy, in schiefen, rhombischen Prismen mit 2flächiger Zuspitzung, die in der Luft verwittern. In Alkohol ist es unlöslich, und verhält sich im Uebrigen wie das Kalisalz.

Selensaures Natron, $\dot{Na}\ddot{Se}$. Man bereitet es durch Detoniren von Selen mit salpetersaurem Natron. Es gleicht dem schwefelsauren Natron vollkommen, nicht allein hinsichtlich seiner Krystallform und seines Krystallwasser-Gehalts, sondern auch hinsichtlich der sonderbaren Verhältnisse seiner Löslichkeit bei ungleichen Temperaturen. Auch kann es ohne Wasser krystallisirt erhalten werden.

Selenigsaures Natron. 1. *Neutrales*, $\dot{Na}\ddot{S}$. Es löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser auf. Es schmeckt wie Borax. Nachdem die Auflösung dieses Salzes die Consistenz eines Extrakts erhalten hat, setzt sie unter fortgesetztem Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer emailweissen Rinde überzogen. Völlig eingetrocknet, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht von Alkohol aufgelöst. 2. *Zweifach-selenigsaures Natron*, $\dot{Na}\ddot{S}^2$, schiesst erst an, nachdem seine Auflösung bis zur Consistenz von Syrup abgedampft worden ist, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte sich selbst überlassen wird. Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger Figuren, theils kleiner Graupen, die aus concentrischen Strahlen bestehen. Das Salz fatiscirt nicht, aber wenn es erhitzt wird, so verliert es Wasser und schmilzt dann zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach der Abkühlung weiss, krystallinisch und im Bruch strahlig ist. Bei angehendem Glühen entweicht die überschüssige Säure als ein weisser Rauch, und lässt endlich das neutrale Salz zurück. 3. *Vierfach-selenigsaures Natron*, $\dot{Na}\ddot{S}^4$, schiesst in Strahlen an, wenn es der freiwilligen Abdampfung überlassen wird. Es fatiscirt nicht.

Tellursaures Natron. 1. *Neutrales*, $\dot{Na}\ddot{\ddot{T}}e$. Wird Tellursäure mit kaustischem Natron gesättigt, so löst sich die Säure darin auf; ist aber das Alkali überschüssig, so setzt sich das neutrale Salz, besonders beim gelinden Erwärmen,

in krystallinischen Körnern oder als eine Krystallkruste ab. Es ist in diesem Zustande sowohl in kaltem als heissem Wasser höchst schwerlöslich. Was davon in der alkalischen Lauge bleibt, kann durch Alkohol niedergeschlagen werden, wobei es sich ebenfalls nur körnig absetzt. Das krystallisirte Salz enthält 13,1 Proc. = 2 At. Wasser. Wird es mit erneuerten Mengen Wasser gekocht, so löst es sich auf und bleibt aufgelöst, wenn kein Ueberschuss von Natron hinzukommt. Wird die Auflösung im Wasserbade abgedampft, so setzt sich nichts ab, und das Salz bleibt zuletzt als eine gummiähnliche, weiche, in Wasser lösliche Masse zurück. Trocknet man es dagegen völlig ein, so wird es so schwerlöslich wie zuvor. Erhitzt man dieses Salz, bis es sein Krystallwasser verloren hat, wozu eine starke, dem Glühen nahe Hitze erforderlich ist, so bleibt es, selbst so lange es heiss ist, mit weisser Farbe zurück, ist aber nun in eine andere Modification übergegangen und ist nun sowohl in kaltem als kochendem Wasser unlöslich. Beim Erhitzen löst es sich aber in verdünnter Salpetersäure. Es vertheilt sich in der Flüssigkeit wie eine Milch, und sinkt zwar wieder nieder, aber nicht so, dass die Flüssigkeit klar wird.

2. *Zweifach-tellursaures Natron*, $\dot{Na}\ddot{T}^2$. Wird eine Auflösung von Tellursäure in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron nach dem Erkalten mit Essigsäure vermischt, so schlägt sich anfangs ein Salz nieder, welches sich bald wieder auflöst und zweifach-tellursaures Natron ist, welches in der Lösung von essigsaurem Natron, worin es sich bildet, schwerlöslich ist. Dampft man die klare Lösung im Wasserbade ab, so bleibt ein Gemenge von zweifach-tellursaurem und von essigsaurem Natron zurück, welches letztere man durch Alkohol von 0,85 auszieht. Das tellursaure Salz ist ein weisses Pulver, welches langsam, aber vollständig vom Wasser gelöst wird. Es enthält 14,78 Proc. oder 4 At. Krystallwasser. Seine Auflösung in Wasser trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer wasserklaren, gummiähnlichen gesprungenen Masse ein, die in der Wärme milchweiss wird und sich vom Glase ablöst. Man erhält dieses Salz auch, wenn 2 Atomgewichte Tellursäure mit 1 Atomgewicht kohlensaurem Natron verbunden werden. Wenn noch $\frac{1}{2}$ oder ein gleiches Atomgewicht kohlensaures Natron zugesetzt wird,

so entsteht in der Kälte kein neutrales Salz, sondern es setzen sich, wenn man die Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunsten lässt, klare Tropfen von Bitellurat daraus ab, die allmählig zu einer syrupdicken Schicht unter der alkalischen Flüssigkeit zusammenfliessen. — Wird das zweifach-tellursaure Natron bis zum völligen Verlust des Krystallwassers erhitzt, so wird es blass citronengelb und geht dabei in vierfachsaures Salz über. Wasser zieht nachher beim Auswaschen das zugleich gebildete neutrale Salz aus.

3. *Vierfach-tellursaures Natron*, $\dot{N}a\ddot{\dot{T}}^4$, erhält man am besten, wenn man Tellursäure und kohlensaures Natron in abgewogenen Atomverhältnissen in Wasser löst und das Gemisch freiwillig verdunsten lässt, wobei es zu einer klaren, gummiähnlichen, wenig gesprungenen, nicht völlig hart werdenden Masse eintrocknet, die beim Erwärmen milchweiss wird. Von kaltem Wasser wird es wieder langsam gelöst, hinterlässt aber dabei ein weisses Pulver, welches sich beim jedesmaligen Wiedereintrocknen der Auflösung in der Wärme von Neuem erzeugt. Dieser in kochendem Wasser unlösliche, weisse Körper ist dieselbe wasserhaltige Verbindung, aber in einer unlöslichen Modification, entsprechend der beim Kalisalz. Beim Erhitzen wird es, gleich dem gummiähnlichen Salz selbst, in wasserfreies, gelbes vierfach-tellursaures Natron verwandelt, welches eben so unlöslich ist wie das entsprechende Kalisalz.

Mit salpetersaurem Natron bringt die tellurige Säure im Schmelzen dieselben Verbindungen hervor, wie sie beim Kalisalz angegeben sind.

Tellurigsaures Natron. 1. *Neutrales*, $\dot{N}a\ddot{T}$. Auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen bereitet, wird es bei völliger Glühhitze flüssig und schiesst bei einer niedrigeren, aber noch sichtbar glühenden Temperatur in grossen, regelmässigen Krystallen an. Beim schnellen Erkalten bläht es sich im Erstarren in Vegetationen auf. Von kaltem Wasser wird es langsam, aber vollständig aufgelöst, rascher von warmen; die Auflösung bleibt beim Erkalten klar. War die Säure mit einer anderen Basis verunreinigt, so bleibt ein Rückstand ungelöst. Durch Zusatz von kaustischem Natron ist dieses Salz nicht krystallisirt zu erhalten; aber durch Fällung mit

Alkohol, welcher eine concentrirte Lösung in Wasser abscheidet, erhält man diese zuweilen nach einigen Tagen in ziemlich grosse und regelmässige Krystalle eines wasserhaltigen Salzes verwandelt. Ueber Schwefelsäure in einem abgeschlossenen Raum trocknet es zu einer weissen, erdigen Masse ein.

2. *Zweifach-tellurigsaures Natron*, $\dot{Na}\ddot{T}^2$, auf trocknem Wege bereitet, ist leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erstarren, jedoch weniger regelmässig als das neutrale Salz. Vom Wasser wird es vollkommen auf dieselbe Art wie das entsprechende Kalisalz zersetzt.

3. *Vierfach-tellurigsaures Natron*, $\dot{Na}\ddot{T}^4$, wird analog wie das Kalisalz erhalten, indem man die siedendheisse Auflösung des zweifach-sauren Salzes langsam erkalten lässt. Es krystallisirt dabei in perlmutterglänzenden Schuppen, die zuweilen sehr gross erhalten werden und sich dann als sechsseitige Tafeln zeigen. Es gleicht im Uebrigen in allen seinen Verhältnissen dem Kalisalz, bläht sich aber beim Erhitzen stärker auf als dieses. Es enthält 11,291 Proc. oder 5 Atome Wasser.

Arseniksaures Natron. 1. *Neutrales*, $\dot{Na}^2\ddot{A}s$. Es wird erhalten, wenn die Säure mit etwas überschüssig zugesetztem kohlensauren Natron gesättigt wird. Es schiesst in grossen und schönen Krystallen an, die leicht verwittern. Die Auflösung dieses Salzes reagirt alkalisch und zeigt übrigens völlig gleiche Verhältnisse, wie das entsprechende phosphorsaure Salz. Die Krystalle enthalten 54,8 Proc. oder 24 At. Krystallwasser. L. Gmelin hat gezeigt, dass, wenn dieses Salz, bei einer Temperatur von $+18^0$ bis 20^0, aus einer concentrirten, der freiwilligen Abdampfung überlassenen Auflösung anschiesst, es nur 44 Proc. oder 16 At. Krystallwasser enthält. Es verwittert nicht, und hat eine, von der des anderen verschiedene Krystallform. — Mitscherlich hat gefunden, dass, wenn zu einer Auflösung dieses Salzes so viel Arseniksäure hinzugesetzt wird, dass alle alkalische Reaction verschwindet und die Auflösung völlig neutral wird, die Säure in dieser Verbindung $3\frac{1}{3}$mal den Sauerstoff der Base enthält; dieses Salz ist in der Zusammensetzung proportional mit dem sauren Salze von Phosphorsäure und Baryterde, welches man erhält, wenn saure phosphorsaure Baryterde mit Alkohol behandelt wird.

Die Auflösung dieses Salzes wird im Abdampfen so zersetzt, dass das vorher erwähnte Salz heraus krystallisirt, und in der Mutterlauge ein Salz zurückbleibt, welches sauer reagirt. Wenn man mit der Auflösung des krystallisirten Salzes, welche alkalisch reagirt, neutrale Salze von Blei oder Baryt niederschlägt, so wird die überstehende Flüssigkeit neutral, weil eine vollständige gegenseitige Zersetzung stattfindet. Aber wenn die völlig neutrale Auflösung von arseniksaurem Natron zu dieser Fällung angewandt wird, so wird die überstehende Flüssigkeit sauer, weil die Zusammensetzung der Niederschläge dem arseniksauren Natron, welches krystallisirt, wenn die neutrale Auflösung abgedampft wird, proportional ist. Viele Basen haben eine entschiedene Neigung, mit der Arseniksäure, so wie mit der Phosphorsäure, basische Salze zu bilden; solche sind Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und einige andere. Mischt man eine neutrale Auflösung einer dieser Basen mit der Auflösung von krystallisirtem arseniksauren Natron, so wird ein basisches Salz niedergeschlagen und die Auflösung reagirt sauer.

2. *Zweifach-arseniksaures Natron*, $\dot{N}a\ddot{A}s$, erhält man, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange mit Arseniksäure versetzt wird, bis die Auflösung Chlorbarium nicht mehr niederschlägt. Es krystallisirt nach dem Abdampfen in grossen, nicht fatiscirenden Krystallen, deren Form ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Diese Krystalle enthalten 19,72 Proc. oder 4 At. Wasser.

3. *Basisches arseniksaures Natron*, $\dot{N}a^3\ddot{A}s$, erhält man, nach Graham, wenn das neutrale Salz mit Natronhydrat behandelt wird, auf dieselbe Weise, wie beim basischen phosphorsauren Natron angegeben wurde. Im Ansehen und in der Krystallform gleicht es diesem Salze vollkommen, und behält im Glühen 0,47 eines Procents Wasser, welches erst durch Zusammenschmelzung mit saurem Salz auszutreiben ist. Es enthält 50,29 Procent oder $23\frac{1}{2}$ Atome Wasser, von dem Graham annimmt, dass es, wie beim phosphorsauren Salz, 24 At. ausmachen müsse, die 50,82 Proc. betragen. 100 Th. Wasser von $+ 15^0,5$ lösen 28 Th. Salz auf; die Krystalle schmelzen, ungeachtet sie löslicher als das phosphorsaure Salz sind, erst bei $+ 85^0 5$, und also schwerer als dieses.

In fester Form verändert sich das basische arseniksaure Salz in der Luft nicht; in Auflösung aber zieht es Kohlensäure an, und besitzt im Uebrigen die Neigung des phosphorsauren Salzes, in Verbindung mit etwas kohlensaurem Natron zu krystallisiren.

Arseniksaures Kali-Natron, $\dot{K}^2\ddot{A}s + \dot{N}a^2\ddot{A}s$, wird auf gleiche Weise wie das phosphorsaure Doppelsalz erhalten, dem es vollkommen gleicht. Es besteht aus 30,24 Th. arseniksaurem Kali, 26,65 Th. arseniksaurem Natron und 44,11 Th. oder 17 At. Wasser.

Arsenigsaures Natron bildet nach dem Abdampfen eine zähe Masse, und aus der bis zu Syrups-Consistenz abgedampften und erkälteten Flüssigkeit schiesst das Salz in kleinen körnigen Krystallen an.

Chromsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{C}r$. Man erhält es auf dieselbe Weise wie das Kalisalz, sowohl neutral als sauer. Es schiesst in gelben, durchsichtigen, in geringem Grade in Alkohol löslichen Krystallen an.

Vanadinsaures Natron. Das *neutrale*, $\dot{N}a\ddot{V}$, verhält sich vollkommen wie das entsprechende Kalisalz. Das *zweifachvanadinsaure Natron*, $\dot{N}a\ddot{V}^2$, unterscheidet sich vom entsprechenden Kalisalz dadurch, dass es löslicher ist und durch freiwillige Verdunstung leichter krystallisirt. Die Krystalle sind gross, durchsichtig und prächtig orangeroth. In trockner Luft verwittern sie, indem sie gelb und undurchsichtig werden, ohne ihre Form zu verlieren. Von Alkohol wird dieses Salz aus seiner Lösung vollständig niedergeschlagen.

Molybdänsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{M}o$, bildet grosse, in der Luft verwitternde, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Säuren fällen daraus ein saures Salz.

Wolframsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{W}$, bildet an der Luft unveränderliche Krystalle, von scharfem Geschmack, und ist in 2 Th. kochendem und 4 Th. kaltem Wasser auflöslich. Säuren fällen daraus ein saures Salz. Schmelzendes neutrales Salz löst viel Wolframsäure auf und erstarrt beim Erkalten zu einer sehr krystallinischen Masse.

Wolframoxyd-Natron. Siehe Th. III. pag. 122.

Antimonsaures und *antimonigsaures Natron* sind in Wasser auflösliche, bisher noch nicht weiter untersuchte Salze.

Tantalsaures Natron erhält man auf gleiche Weise, wie das Kalisalz. Es ist in Wasser schwerer auflöslich, und fällt aus der kochendheissen Auflösung grösstentheils wieder als weisses Pulver nieder.

Uebermangansaures und *mangansaures Natron* verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Kalisalze. Das übermangansaure Natron krystallisirt schwieriger als das Kalisalz, und zerfliesst an der Luft.

C. Schwefelsalze von Natrium.

Natrium - Sulfhydrat, $\acute{N}a\acute{H}$, wird auf gleiche Weise wie das Kaliumsalz erhalten, welchem es in jeder Hinsicht gleicht. Es schiesst in farblosen, an der Luft zerfliessenden Krystallen an. Es ist auch in Alkohol auflöslich. Wird eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit einer concentrirten Auflösung von Natronhydrat vermischt und das Gemisch erkältet, so schiessen rechtwinklige, vierseitige prismatische Krystalle mit vierflächiger Zuspitzung an, welche Schwefelnatrium mit Krystallwasser sind und früher für ein basisches Sulfhydrat gehalten wurden.

Natrium-Sulfocarbonat, $\acute{N}a\,\acute{\acute{C}}$, bildet ein gelbes, bei hohem Grade von Concentration krystallisirendes Salz, das an der Luft feucht wird und leicht in Alkohol löslich ist.

Natrium - Sulfotellurit, basisches, $\acute{N}a^3\,\acute{\acute{T}}e$, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gelben Salzmasse ein, die von der Luft schnell zersetzt wird.

Natrium - Sulfarseniat. 1. *Neutrales*, $\acute{N}a^2\,\acute{\acute{\acute{A}}}s$. Seine Auflösung dampft zu einer zähen Flüssigkeit ein, welche zuletzt in geringer Wärme eintrocknet und citronengelb wird. In feuchter Luft erweicht es. Enthält es einen Ueberschuss an Arseniksulfid, so wird es vor dem Eintrocknen gelb; bei gelinder Wärme schmilzt es in seinem chemisch gebundenen, sich dabei verflüchtigenden Wasser und wird beim Erkalten wieder fest. Die geschmolzene Masse ist wenig gefärbt, die erstarrte ist gelb.

2. *Einfach - basisches Natrium - Sulfarseniat*, $\acute{N}a^3\,\acute{\acute{\acute{A}}}s$, wird erhalten, sowohl wenn das neutrale Salz mit Alkohol gefällt, als auch wenn es mit Natrium - Sulfhydrat versetzt und freiwillig verdunsten gelassen wird. Alkohol fällt es in

schneeweissen Krystallschuppen aus, die auf's Filter genommen, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet werden können. Waren sie wohl abgewaschen, so erhalten sie sich nach dem Trocknen weiss. Aus seiner, fast ganz farblosen Auflösung in Wasser schiesst dieses Salz in regelmässigen Krystallen an. Ich habe es in mehreren Formen erhalten. Aus einer Auflösung von Arseniksulfid in kaustischem Natron wurden rhomboëdrische, unregelmässige Tafeln mit einem Diagonalkreuz erhalten, von welchem Strahlen ausschossen, welche die Tafel bildeten. Aus einer Auflösung des mit Alhohol gefällten Salzes in kochendem Wasser schossen beim Erkalten lange sechsseitige, etwas platte Prismen mit 2 spitzeren Winkeln an; beim freiwilligen Verdampfen, oder bei einer langsameren Krystallisation durch Abkühlung werden durchsichtige vierseitige Prismen mit rhombischer Basis erhalten, die mit 2 Flächen auf dem spitzen Winkel zugespitzt sind, und endlich bei einer noch langsameren und erst durch Abkühlung bis unter den Gefrierpunkt gestehenden Krystallisation erhielt ich weisse undurchsichtige Octaëder mit rhombischer Basis. Die durchsichtigen grösseren Krystalle haben einen schwachen Stich in's Gelbe und einen Glanz, den man wohl Diamantglanz nennen kann. Die undurchsichtigen sind milchweiss. Dieses Salz ist in der Luft unveränderlich. Es löst sich leicht und in Menge in Wasser auf. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verliert es bei gewöhnlicher Temperatur nicht sein Krystallwasser; beim gelinden Erwärmen aber entweicht das Krystallwasser und die Krystalle werden milchweiss, ohne ihre Form zu verlieren. Wird es zuletzt stark erhitzt, so wird es gelb, und es entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoffgas, wahrscheinlich dadurch, dass ein Theil der überschüssigen Basis Wasser zersetzt und sich in Natron verwandelt. In Destillationsgefässen erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser zu einer kaum gelb gefärbten Flüssigkeit, allmählig geht das Wasser weg, und es bleibt ein weisses Salz zurück, das bei dem letzten Eintrocknen eine Art Decrepitation zeigt, wobei sich etwas Schwefelwasserstoffgas entwickelt und das Salz gelb wird; es schmilzt hierauf ganz ruhig ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, wird nach dem Erkalten gelb und löst sich vollkommen wieder in Wasser auf, nachdem es zuerst sein Krystallwasser angezogen hat und

weiss geworden ist. Es enthält 33 Proc. oder 15 Atome Krystallwasser.

3. *Natrium-Bisulfarseniat*, $\dot{N}a\,\dddot{A}s$, wird durch Alkohol erhalten. Es ist nur in Auflösung in Alkohol bekannt, welcher, wenn davon eine gewisse Menge abdestillirt wird, ein Supersulfuretum in den schönsten Krystallschuppen absetzt. — 4. Das *übersättigte* Salz wird wie das Kaliumsalz erhalten. Es ist gelb, pulverförmig.

Kalium-Natrium-Sulfarseniat wird durch Vermischung der beiden Salze erhalten. Die basischen Salze krystallisiren zusammen in sehr regelmässigen, farblosen oder schwach gelblichen Krystallen, die vierseitige Tafeln bilden.

Natrium-Sulfarsenit, $\dot{N}^2\dddot{A}s$, und *-Hyposulfarsenit*, $\dot{N}a^2\ddot{A}s$, verhalten sich wie die entsprechenden Kaliumsalze.

Natrium-Sulfomolybdat, $\dot{N}a\dddot{M}o$, wird erhalten durch Zersetzung des neutralen krystallisirten Sauerstoffsalzes durch Schwefelwasserstoffgas, und bildet beim Abdampfen, und erst bei sehr starker Concentration, kleine körnige, dunkelrothe Krystalle, in die sich die ganze Masse verwandelt. Es ist sehr schwer in regelmässigen Krystallen zu erhalten und wird, nach mehreren wiederholten Auflösungen, durch Einmengung von wiedererzeugtem Sauerstoffsalz hellroth und strahlig. Einmal erhielt ich durch Abkühlung einige lange, feine Prismen, welche, nachdem sie auf Löschpapier getrocknet waren, wie das Kaliumsalz grünes Licht reflectirten. Es ist in Alkohol viel auflöslicher als das Kaliumsalz, so dass wenig oder nichts ausgefällt wird, wenn man seine Auflösung damit vermischt. Im Glühen wird es mit Hinterlassung einer sehr geringen Menge unzersetzten Salzes zerlegt. — Ich habe versucht, dieses Salz durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron, Schwefel, Kohlenpulver und einem Ueberschuss von natürlichem Schwefelmolybdän zu bereiten, und erhielt dabei gewiss eine Portion der gesuchten Verbindung, aber mit so viel Hepar vermischt, dass beim Abdampfen kein reines Salz abgeschieden werden konnte. Es scheint demnach, wenn seine Darstellung glücken soll, einen weit grösseren Ueberschuss von natürlichem Schwefelmolybdän zu erfordern, als das Kaliumsalz. Es bildet, gleich dem letzteren, ein mit Molybdänsulfid übersättigtes, in Wasser schwerlösliches Salz, welches

in allen seinen Verhältnissen so sehr dem Kaliumsalz gleicht, dass sie durch ihre äusseren Eigenschaften nicht von einander unterschieden werden können; auch ist ihre Darstellungsweise dieselbe.

Natrium-Hypersulfomolybdat, $\dot{N}a\,\overset{''''}{M}o$, verhält sich wie das Kaliumsalz und wird auf gleiche Weise erhalten.

Natrium-Sulfowolframiat, $\dot{N}a\,\overset{'''}{W}$, wird wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirt schwer; am besten krystallisirt es aus der Auflösung in Alkohol, die man freiwillig verdunsten lässt. Die Krystalle sind roth, undeutlich ausgebildet, ziehen Feuchtigkeit an, und werden dabei gelblich. Mit Ueberschuss an Basis erhält man ein ebenfalls in Alkohol lösliches, sehr zerfliessliches Salz, das sich an der Luft bald zersetzt.

Natrium-Sulfantimoniat, $\dot{N}a\,\overset{''}{\underset{'''}{S}}b$. Es krystallisirt in farblosen, tetraëdrischen Krystallen, und ist in dem gleichen Gewicht kalten Wassers löslich. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe giebt es Wasser, Schwefel und einen schwarzen Rückstand. Die Krystalle enthalten 20 Proc. Wasser. Aus seiner Auflösung schlagen Säuren Goldschwefel nieder. Man erhält dieses Salz, nach **Schlippe**, wenn man ein Gemenge von 4 Th. Antimonsulfuret, 8 wasserfreiem Glaubersalz und 2 Kohle glüht, die Masse mit heissem Wasser auszieht, die Auflösung mit 1 Schwefel kocht und erkalten lässt.

III. Salze von Lithium.

Die Lithiumsalze zeichnen sich aus durch die Eigenschaft dieses Alkalis, mit Phosphorsäure ein schwer auflösliches Salz zu geben. Eine Salzauflösung, welche in der Kälte nicht von kaustischem oder bei Siedhitze von kohlensaurem Alkali gefällt wird, und welche, mit phosphorsaurem Natron vermischt, sich beim Abdampfen trübt und nach dem Eintrocknen des Salzes und der Wiederauflösung ein weisses Pulver hinterlässt, welches langsam niedersinkt, enthält Lithion. Die Lithiumsalze zeichnen sich im Allgemeinen durch ihre leichte Schmelzbarkeit aus, welche sie auch anderen Salzen mittheilen, wenn sie ihnen in geringer Menge beigemengt sind. Wird eine Auflösung eines Lithiumsalzes in Alkohol angezündet, so brennt sie mit einer purpurrothen Farbe. Wenn man eine unlös-

lithiumhaltige Substanz mit einer kleinen Menge eines Gemenges von 1 Th. feinem Flussspathpulver und $1\frac{1}{2}$ Th. schwefelsaurem Ammoniak vermischt und vor dem Löthrohr erhitzt, so färbt die Masse die Flamme zuerst grünlich, durch Zersetzung des Ammoniaks, und nachher, wenn sie schmilzt, purpurroth.

A. Haloïdsalze von Lithium.

Chlorlithium, L$\dot{C}$l. Es ist ein in Wasser sehr lösliches Salz, welches beim Abdampfen in der Wärme würfelförmige Krystalle bildet; es zerfliesst schneller als irgend ein anderes Salz und ist in wasserfreiem Alkohol auflöslich. Es ist leicht schmelzbar und raucht in der Glühhitze. — Lässt man Chlorlithium an der Luft zerfliessen, so bilden sich darin, nach Hermann, nach einiger Zeit grosse, regelmässige Krystalle, die 46,5 Proc. oder 4 At. Krystallwasser enthalten. Legt man diese Krystalle auf Löschpapier, so werden die mit den Fingern berührten Stellen sogleich undurchsichtig, was sich nachher durch die ganze Masse ausbreitet; und berührt man alsdann die so undurchsichtig gewordenen Krystalle, so zerfallen sie augenblicklich zu einem krystallinischen Pulver.

Fluorlithium. 1. *Neutrales*, L$\dot{F}$, ist in Wasser fast eben so schwerlöslich wie das kohlensaure Salz. Die Auflösung setzt beim Abdampfen auf der Oberfläche kleine Krystalle ab, die nach dem Eintrocknen einem feinen Mehle gleichen, das unter dem Microscop als aus undurchsichtigen Krystallen bestehend erscheint. Beim anfangenden Glühen schmilzt es zu einer durchsichtigen klaren Masse, die beim Erstarren unklar wird. 2. *Saures*, L$\dot{F}$ + H$\dot{F}$, ist leichter löslich als das neutrale, gleichwohl immer schwerlöslich. Es schiesst in kleinen Krystallen an, wird im Glühen leicht zersetzt und hinterlässt das neutrale Salz.

Borfluorlithium, L$\dot{F}$ + B$\dot{F}^3$, erhält man durch Fällung von schwefelsaurem Lithion mit Borfluorbarium. Es ist in Wasser leicht löslich und schiesst beim langsamen Abdampfen bei + 40° in grossen prismatischen Krystallen an. Es wird an der Luft feucht und flüssig, setzt aber dann kleine rhomboëdrische Krystalle von noch unbekannter Zusammensetzung ab.

Kieselfluorlithium, $3\dot{L}F + 2SiF^3$, ist in Wasser höchst schwerlöslich. Ein Ueberschuss an Säure macht es leichter löslich; es krystallisirt beim Abdampfen in kleinen Körnern, die unter dem Microscop als sechsseitige Prismen erscheinen. Bei langer Berührung zeigt es auf der Zunge einen säuerlich bitteren Geschmack. Im Glühen schmilzt es, hält aber den Fluorkiesel hartnäckig zurück.

B. Sauerstoffsalze von Lithium.

Schwefelsaures Lithion, $\dot{L}\ddot{S}$. Es krystallisirt in platten Prismen oder Tafeln. Die Krystalle werden grösser in einer Auflösung mit Säure-Ueberschuss, aber es bildet sich kein saures Salz. Sie enthalten 14,20 Proc. oder 1 At. Krystallwasser. Das reine Salz schmilzt nicht in der Glühhitze; ist es aber mit einer kleinen Menge eines anderen schwefelsauren Salzes vermischt, so schmilzt es bei anfangendem Glühen; und setzt man eine, wenn auch sehr kleine Menge schwefelsaurer Kalkerde hinzu, so schmilzt es noch vor dem Glühen. Im Wasser ist es sehr löslich, in der Luft unveränderlich. Auch von Alkohol wird es in geringer Menge aufgelöst.

Salpetersaures Lithion, $\dot{L}\ddot{N}$, ist ein sehr leichtlösliches Salz, welches bei langsamer Abdampfung krystallisirt. Es ist äusserst leicht schmelzbar, wird in der Luft sehr schnell feucht, und schmeckt wie Salpeter.

Phosphorsaures Lithion. 1. *Neutrales*, $\dot{L}^2\ddot{P}$, ist in einem solchen Grade schwerlöslich, dass sich dasselbe, wenn man essigsaures Lithion mit Phosphorsäure mischt, nach einer Weile beinahe gänzlich niederschlägt. 2. *Saures*, $\dot{L}\ddot{P}$, ist in Wasser leicht auflöslich und setzt sich, bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung, in durchsichtigen Körnern ab.

Phosphorsaures Natron-Lithion, $\dot{N}a^2\ddot{P} + \dot{L}^2\ddot{P}$. Es wird erhalten, wenn ein Lithionsalz mit phosphorsaurem Natron vermischt und zur Trockne abgedampft wird. Die Auflösung trübt sich dabei, indess scheint sich das meiste Doppelsalz doch erst beim Eintrocknen der Masse zu bilden. Bei Wiederauflösung der Salzmasse in wenigem Wasser bleibt es als ein weisses, leichtes Pulver unaufgelöst zurück. In einer Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze enthält, ist es unauflöslich, in kaltem Wasser sehr schwer auflöslich und etwas

auflöslicher in kochendem. Nach Brandes braucht es bei + 15° 1396 Theile, bei + 60° 1233 Th. und bei 100° 951 Th. Wasser zur Auflösung. Vermischt man das Lithionsalz mit [a]phosphorsaurem Natron, so setzt sich beim Abdampfen mehr ab als mit dem [b]phosphorsauren Salz, allein das Endresultat ist ganz dasselbe, und das geglühte Doppelsalz, welches im Glühen weder schmilzt noch zusammenbäckt, ist eben so schwerlöslich wie das ungeglühte. Das geglühte Salz enthält 12,32 Proc. Lithion. Die grosse Schwerlöslichkeit dieses Salzes ist eine Eigenschaft, die man benutzt, um Lithion in Flüssigkeiten zu entdecken, die nur Spuren davon enthalten. Nachdem die Flüssigkeit erst mit kohlensaurem Natron zur Trockenheit abgedampft und die Masse geglüht und wieder in Wasser aufgelöst worden ist, so sind alle Erden und andere Salze, welche von der Phosphorsäure ausgeschieden werden könnten, weggeschafft. Die Flüssigkeit wird hierauf mit reinem phosphorsauren Natron *) vermischt und zur völligen Trockenheit abgedampft. Beim Auflösen der Salzmasse bleibt das Doppelsalz unaufgelöst zurück. Dem Ansehen nach gleicht es vollkommen den unauflöslichen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde oder Talkerde, es unterscheidet sich aber davon durch folgende Proben: mit kohlensaurem Natron vermischt und bis zum Schmelzen auf einem Platinblech erhitzt, fliesst das Doppelsalz zu einer klaren Masse, welche beim Erstarren unklar wird. Die Erdsalze schmelzen nicht mit dem Alkali; geschieht der Versuch auf Kohle, so zieht sich das geschmolzene Doppelsalz mit dem kohlensauren Natron in die Kohle; die Erdsalze aber bleiben auf der Kohle zurück, wenn das Natronsalz eingesogen wird. — Das Lithion scheidet man aus diesem Doppelsalz ab, wenn man es mit dem 3fachen Gewichte Kalihydrat vermischt und glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung verdunstet, wobei sich kohlensaure Kalkerde abscheidet, die man abfiltrirt, das Salz mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, eingetrocknet und das Chlorlithium mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen.

Ueber-

*) Dieses phosphorsaure Natron muss zuvor zur Trockenheit mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse eingedampft und dann wieder aufgelöst worden sein, damit man sicher ist, dass es kein phosphorsaures Erdsalz enthalte, wie es gewöhnlich der Fall ist; dieses bleibt dann bei der Auflösung des Salzes unaufgelöst.

Ueberchlorsaures Lithion, $\dot{L}\dddot{C}l$, ist ein zerfliessliches Salz. Es ist in Alkohol löslich und krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösung in langen durchsichtigen Nadeln. War das Lithion kalihaltig, so scheidet sich das Kalisalz bei der Auflösung in Alkohol ab.

Kohlensaures Lithion, $\dot{L}\ddot{C}$. Dieses Salz pflegt man auf die Weise zu bereiten, dass man schwefelsaures Lithion durch essigsaure Baryterde zersetzt, und das essigsaure Lithion alsdann eintrocknet und durch Glühen zerstört. Allein es kann auch erhalten werden, und zwar viel reiner, wenn in einer concentrirten Lösung von Chlorlithium ein Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wird, wobei das meiste Lithion ausgeschieden wird; man nimmt das Salz auf ein Filtrum und wäscht es mit Alkohol aus. Um das in der abgelaufenen Flüssigkeit noch enthaltene Lithion nicht zu verlieren, wird sie abgedampft und der Salmiak abgeraucht, wobei das Chlorlithium zurückbleibt. Das kohlensaure Lithion kann auch aus einer kochenden Auflösung von schwefelsaurem Lithion durch überschüssiges kohlensaures Natron gefällt werden; jedoch ist diese Methode nicht anwendbar. Nur das mit kohlensaurem Ammoniak gefällte Salz ist rein. In Wasser ist es sehr schwerlöslich; es schmilzt beim Braunglühen und hinterlässt eine emailweisse Masse von dichtem Bruche. Eine Lösung desselben im Wasser setzt beim Abdampfen eine unregelmässige Salzrinde ab. In Alkohol ist es unauflöslich. Wird dieses Salz mit kohlensaurem Gase gesättigt, so wird es etwas löslicher, und setzt dann bei freiwilliger Verdunstung eine Rinde von kleinen krystallinischen Körnern ab, die beim Erhitzen heftig decrepitiren. Kohlensaures Lithion kommt in einigen Mineralwassern im Ellenbogener Kreise in Böhmen aufgelöst vor.

Oxalsaures Lithion, $\dot{L}\ddot{C}$, schiesst schwierig in kleinen, undurchsichtigen, warzenförmigen Salzmassen an und ist leicht in Wasser löslich; mit Ueberschuss an Säure bildet es ein schwerlösliches Salz, welches sich in kleinen durchsichtigen Krystallkörnern absetzt.

Borsaures Lithion, $\dot{L}\ddot{B}^2$, gleicht dem Borax; es schmeckt und reagirt alkalisch, bläht sich im Feuer auf und schmilzt dann zu einem hellen Glase.

Essigsaures Lithion, $\dot{L}\bar{A}$, ist ein zerfliessendes Salz, welches bei fortgesetzter Verdunstung eine gummiartige Masse, ohne Zeichen von Krystallisation, bildet.

Weinsaures Lithion, $\dot{L}\bar{T}$. Dieses Salz ist in Wasser so löslich, dass es schwerlich in einer anderen Form als in einer eingetrockneten Salzmasse zu erhalten ist. Es enthält kein Krystallwasser und wird an der Luft nicht feucht. *Zweifach-weinsaures Lithion*, $\dot{L}\bar{T}^2$, ist leicht löslich, und krystallisirt in kleinen glänzenden Krystallen, die, nach Dulk, 4 Atome Wasser enthalten. Wird dieses Salz mit Kali oder Natron gesättigt, oder sättigt man die sauren Salze dieser Alkalien mit Lithion, so entstehen Doppelsalze, von denen das mit Kali in grossen, rhombischen Prismen krystallisirt, die in der Luft schwach an der Oberfläche verwittern und in Wasser leicht löslich sind. Das mit Natron krystallisirt nicht. Sie bestehen, nach Dulk, aus $\dot{K}\bar{T} + \dot{L}\bar{T} + 2\dot{H}$, und $\dot{N}a\bar{T} + \dot{L}\bar{T} + 4\dot{H}$.

Citronensaures Lithion, $\dot{L}\bar{C}$, trocknet zu einer nicht krystallisirbaren, durchsichtigen, harten Masse ein, die an der Luft erweicht. Auch das *saure citronensaure Lithion*, in beiden Sättigungsgraden, ist nicht krystallisirt zu erhalten.

Aepfelsaures Lithion, $\dot{L}\bar{M}$. Sowohl das neutrale als das saure Salz bilden nach dem Abdampfen einen nicht krystallisirenden Syrup, der nicht bei gelinder Wärme zur festen Salzmasse zu bringen ist.

Selenigsaures Lithion, $\dot{L}\ddot{S}$, wird an der Luft feucht, und schmilzt noch vor dem Glühen zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden, perlmutterglänzenden, grossblättrig krystallinischen Masse erstarrt.

Tellursaures Lithion, $\dot{L}\ddot{T}e$. Sowohl das neutrale, als das zwei- und vierfach-saure Salz geben nach dem Abdampfen klare, gummiähnliche Massen, die nach dem völligen Eintrocknen in der Wärme milchweiss werden, und sich vom Gefässe ablösen. Das vierfach-saure Salz bildet nach dem Eintrocknen bei + 100° ein in Wasser unlösliches, weisses Pulver, welches das Salz in einer anderen Modification ist. Beim stärkeren Erhitzen verliert es sein Wasser und wird gelb.

Tellurigsaures Lithion, $\dot{L}\ddot{T}$. Durch Zusammenschmelzung bereitet, krystallisirt das neutrale Salz bei sehr lang-

samer Erkaltung. Bei rascher Abkühlung bläht es sich wie das Natronsalz auf. Es ist in Wasser löslich, und trocknet über Schwefelsäure zu einer weissen, kaum krystallinischen, erdigen Masse ein. Das *zweifach-tellurigsaure Lithion*, $\dot{L}\ddot{T}^2$, ist leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erstarren. Von kaltem Wasser wird es zersetzt, von kochendem unverändert aufgelöst. Beim Erkalten setzt die Auflösung *vierfach-tellurigsaures Lithion*, $\dot{L}\ddot{T}^4$, in milchweissen Körnern ab, welches sich zu Wasser und im Schmelzen ganz wie die entsprechenden Salze der vorhergehenden Alkalien verhält.

Chromsaures Lithion, $\dot{L}\ddot{C}r$, krystallisirt in gelben, leicht löslichen schiefen Prismen.

Vanadinsaures Lithion, $\dot{L}\ddot{V}$. Das neutrale Salz ist in Wasser sehr löslich. Bis zur Syrupsconsistenz concentrirt, krystallisirt es langsam in concentrisch strahligen Massen. Das *zweifach-vanadinsaure Lithion*, $\dot{L}\ddot{V}^2$, krystallisirt aus einer syrupdicken Auflösung in grossen, dem zweifach-chromsauren Kali ganz ähnlichen, Krystallen. In warmer, trockner Luft verliert es Wasser und wird undurchsichtig. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich, in wasserhaltigem aber etwas auflöslich, so dass es sich aus seiner Auflösung in Wasser durch Alkohol nur sehr unvollständig niederschlagen lässt.

Uebermangansaures Lithion, $\dot{L}\ddot{\ddot{M}}n$, bildet, nach Mitscherlich, luftbeständige Krystalle.

C. Schwefelsalze von Lithium.

Das Schwefellithium, welches diesen Salzen zur Basis dient, erhält man durch Reduction des schwefelsauren Salzes mit Kohlenpulver in einer Porzellanretorte. Man muss dabei vermeiden, einen Ueberschuss an Kohle zuzusetzen, weil sonst die reducirte Masse leicht pyrophorisch wird. Es löst sich in Wasser ziemlich leicht auf. Ein sehr geringer Eisengehalt ertheilt der Auflösung eine grüne Farbe, welche sich, selbst bei der Digestion in verschlossenen Gefässen, lange erhält. In dieser Auflösung wendet man das Lithium am besten zur Erhaltung seiner Schwefelsalze an.

Lithium-Sulfhydrat, $\dot{L}\acute{H}$, erhält man durch Sättigung einer Auflösung von Schwefellithium mit Schwefelwasserstoffsäure. Es entsteht eine farblose Auflösung, die in einer Re-

torte in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zur dünnen Syrups-Consistenz abgedampft wird. Diese Flüssigkeit ist blass honiggelb und schiesst selbst nicht bei — 10° an. Sie wird noch weiter im luftleeren Raume über geglühter Pottasche abgedampft, bis sie kaum mehr fliesst, worauf sich darin eine regelmässige Salzmasse zeigt, in welche endlich das Ganze sich verwandelt. An der Luft wird sie feucht und ist in Alkohol leicht auflöslich. In offner Luft abgedampft, setzt die Auflösung gelbe, lange, prismatische Krystalle von Schwefellithium mit der doppelten Menge Schwefel ab. — Leitet man Schwefelwasserstoffsäure in Gasform über glühendes kohlensaures Lithion, so erhält man eine dunkelbraune, zuletzt schmelzende Masse, die beim Erkalten nur schwach gelblich, fast farblos wird. Sie fällt die Mangansalze mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, und ist folglich wasserfreies Lithium-Sulfhydrat, welches, gleich den entsprechenden Salzen der übrigen fixen Alkalien, Glühhitze ohne Zersetzung erträgt.

Lithium-Sulfocarbonat, $\dot{L}\overset{''}{C}$, ist in Wasser fast eben so leicht auflöslich, wie das vorhergehende, und bildet beim Eintrocknen eine an der Luft bald wieder feucht werdende Salzmasse. In Alkohol ist es leicht löslich.

Lithium-Sulfotellurit, $\dot{L}^3\overset{''}{T}e$, bildet eine gelbe, nicht krystallisirbare, an der Luft sich leicht zersetzende Auflösung.

Lithium-Sulfarseniat. 1. Das *neutrale*, $\dot{L}^2\overset{'''}{A}s$, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer citrongelben, an der Luft nicht feucht werdenden Masse ein, die sich wieder vollkommen in Wasser auflöst. 2. Das *einfach basische*, $\dot{L}^3\overset{'''}{A}s$, wird von Alkohol in grossen, farblosen, glänzenden Krystallschuppen gefällt, die sich leicht in Wasser auflösen, bei schneller Abkühlung einer kochendheissen Auflösung die Form von sechsseitigen Prismen annehmen, und bei freiwilliger Abdampfung in platten, vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis anschiessen. Es verhält sich bei und nach dem Glühen vollkommen wie das Natriumsalz. 3. *Zweifach* und *übersättigtes* Lithiumsalz gleichen sehr den Natriumsalzen.

Lithium-Sulfarsenit, $\dot{L}^2\overset{'''}{A}s$, verhält sich vollkommen wie die Salze von Kalium und Natrium.

Lithium-Sulfomolybdat, $\dot{L}\,\dddot{M}o$. Es ist in Wasser sehr leicht auflöslich und kann nicht krystallisirt erhalten werden; beim Abdampfen bildet es einen braunen Syrup, der beim Abkühlen nichts absetzt und sich, unter fortgesetzter Abdampfung, lange weich erhält, bis er zuletzt zu einer dunklen, rothen, an der Luft nicht feucht werdenden Masse erhärtet. Beim Erhitzen wird es vollständig zersetzt, hinterlässt nachher beim Auflösen den ganzen Molybdängehalt in Gestalt von grauem Sulfuret, und in der Flüssigkeit löst sich Zweifach-Schwefellithium auf. Es bildet mit Ueberschuss an Säure ein den vorhergehenden Basen ähnliches Salz.

Lithium-Supersulfomolybdat, $\dot{L}\,\ddddot{M}o$, bildet ein hellgelbes, halb krystallinisches Pulver, ähnlich den Salzen der vorhergehenden Alkalimetalle. In kochendem Wasser löst es sich mit rother Farbe auf. Aus der Auflösung scheidet sich beim Erkalten nichts ab; sie bildet beim Abdampfen eine rothe, extractartige Materie, welche nur in sehr geringer Menge von kaltem Wasser aufgelöst wird.

IV. Salze von Ammonium.

Die Ammoniumsalze erkennt man sehr leicht daran, dass sie, mit dem Hydrate der fixen Alkalien oder alkalischen Erden vermischt, Ammoniakgas entwickeln, erkennbar an dem Geruche, oder, wenn dazu die Menge zu gering ist, an dem Rauch, welcher sich um einen über das Gemenge gehaltenen, zuvor in Essigsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure getauchten Glasstab bildet. Die Ammoniumsalze haben einen beissenden Salzgeschmack. Mehrere derselben lassen sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Einige lassen bei höherer Temperatur das Ammoniak entweichen mit Hinterlassung der Säure; die meisten aber werden auf eine solche Weise zersetzt, dass der Wasserstoff des Ammoniaks die Säure entweder zu einem niedrigeren Oxyd, oder ganz und gar reducirt, und dabei Wasser und Stickgas entwickelt werden. Sehr viele Ammoniumsalze verlieren Ammoniak beim Abdampfen ihrer Auflösungen, die dabei sauer werden. Werden solche Salze zur Krystallisation abgedampft, so müssen sie nach beendigter Abdampfung mit Ammoniak neutralisirt werden, damit sie wieder neutral werden.

Es giebt zwei Arten hierher gehöriger Salze, die wir im Allgemeinen durch die Benennungen *Ammoniumsalze* und *Ammoniaksalze* unterscheiden können. Die ersteren bestehen aus 1 Doppelatom Ammonium, $\dot{N}H^4$, verbunden entweder mit einem Doppelatom eines Salzbilders, oder mit 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom einer Sauerstoffsäure. Man kann annehmen, dass die Sauerstoffsalze 1 Atom Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4$, enthalten. Schon längst hatte man beobachtet, dass neutrale Ammoniaksalze 1 Atom Wasser enthalten, welches nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Salzes zu entfernen ist, und Mitscherlich hat erwiesen, dass diese Ammoniaksalze mit 1 At. Wasser, d. h. diejenigen, welche 1 At. Ammoniumoxyd ohne Wasser enthalten, mit dem wasserfreien Kalisalz derselben Säure isomorph sind, gleich wie auch die Haloïdsalze von Kalium und Ammonium isomorph sind. Ammoniaksalze mit 1 At. Wasser oder Ammoniumsalze ohne Wasser sind also gleich bedeutend.

Die zweite Klasse, oder die Ammoniaksalze, die mit den Ammoniumsalzen verwechselt worden sind, enthalten nicht so viel Wasserstoff, als zur Umwandlung des Ammoniaks in Ammonium erforderlich ist, und entstehen, wenn elektronegative Körper, die weder Wasser noch Wasserstoff enthalten, trocknes Ammoniakgas absorbiren. Schon im II. Bande führte ich beim Ammonium an, wie der Wassergehalt der Sauerstoffsäuren und der Wasserstoffgehalt der Wasserstoffsäuren das Ammoniak in Ammonium umwandeln. Die Ammoniaksalze, also die Salze, die Ammoniak und nicht Ammonium enthalten, sind meistens Haloïdsalze. Unter den einfachen Sauerstoffsalzen dieser Art ist nur das schwefelsaure, das schwefligsaure und das kohlensaure Salz bekannt; unter den Schwefelsalzen das Sulfocarbonat und das Sulfarsenit. Sie sind fast alle flüchtig, pulverförmig und zeigen keine Spur von Krystallisation. Von Wasser werden sie sogleich zersetzt und in Ammoniumsalze verwandelt.

A. Haloïdsalze von Ammonium.

Chlorammonium (salzsaures Ammoniak, Salmiak), $\dot{N}H^4Cl$. Ehemals wurde dieses Salz bloss in Aegypten bereitet, wo man es aus dem Russe des verbrannten Kamelmistes sublimirte. Gegenwärtig wird es in fast allen Ländern Europa's gewonnen.

Das Material, woraus es bereitet wird, ist das durch Brandöle und Brandharze verunreinigte, übelriechende kohlensaure Ammoniak, welches, nebst anderen Produkten, bei der trocknen Destillation von Knochen und anderen thierischen Materien erzeugt wird. Das unreine kohlensaure Salz wird theils unmittelbar mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, gewöhnlich aber wird es zuerst in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, theils so, dass man seine Auflösung unmittelbar mit Schwefelsäure sättigt, theils auf die Weise, dass man die Auflösung mit aufgelöstem Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul) oder auch Alaun zersetzt, wobei sich das Ammoniak mit der Schwefelsäure verbindet und das Eisenoxyd oder die Thonerde ausgeschieden wird. Die durchgeseihte Lösung wird dann zur Krystallisation abgedunstet, und das krystallisirte schwefelsaure Ammoniak mit Kochsalz gemengt und in steinernen Flaschen in einem Galeerenofen bei etwas raschem Feuer erhitzt, wobei sich der Salmiak in dem obern Theile der Gefässe sublimirt und auf dem Boden Glaubersalz zurückbleibt. In Frankreich wird Salmiak auf die Weise gemacht, dass man die braune, von brenzlichem Oel verunreinigte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak durch Lagen von feingeriebenem Gyps seiht, wodurch sich kohlensaurer Kalk bildet und schwefelsaures Ammoniak in Auflösung erhalten wird. Diese Methode hat den Vortheil, dass die Schwefelsäure aus dem Gypse wenig kostet; dagegen aber hat sie das Unvortheilhafte, dass der kohlensaure Kalk, nicht wie das Eisenoxydul, von dem brenzlichen Oele einen guten Theil mit niederschlägt, welches beim Abdampfen der Flüssigkeit frei wird und auf der Oberfläche derselben schwimmt, die es endlich bedeckt und dann ganz die Abdampfung verhindert, wesshalb es immer sorgfältig abgeschäumt werden muss. Zuweilen löst man auch das schwefelsaure Ammoniak mit Kochsalz im Wasser auf und dampft es zum Krystallisiren ab, wobei zuerst der Salmiak, und dann das Glaubersalz anschiesst. Der sublimirte Salmiak kommt in zähen, halbdurchsichtigen, im Bruche krystallinischen Kuchen vor, und ist dann am reinsten. Den krystallisirten lässt man in Zuckerhutformen abtropfen, stampft ihn dann zusammen und trocknet ihn; er ist durch Glaubersalz verunreinigt, und enthält Feuchtigkeit.

Der Salmiak hat einen scharfen und stechenden Geschmack.

Er krystallisirt in Federn, seltner in Cuben oder Octaëdern. Sein eigenth. Gewicht ist 1,45. Der sublimirte Salmiak ist sehr zähe und schwierig zu pulvern. Er löst sich in 2,72 Th. kaltem und in gleichen Theilen kochendheissem Wasser. Er ist an der Luft unveränderlich, und sublimirt sich, ohne zersetzt zu werden. Er löst sich in Alkohol. Mit oxydirten Salzbasen zerlegt, giebt er 16,78 Proc. Wasser Kalium, Zink, Eisen entbinden daraus Ammoniakgas und Wasserstoffgas. — Der Salmiak bildet sich durch unmittelbare Vereinigung von Ammoniakgas mit Chlorwasserstoffsäuregas. Die beiden Gase erzeugen unter starker Erhitzung einen dicken Nebel von Salmiak und vereinigen sich zu gleichen Volumen.

Chromsaures Chlorammonium, $\dot{N}H^4Cl + 2\ddot{C}r$, gleicht hinsichtlich der Krystallform und übrigen Eigenschaften dem Kaliumsalz.

Bromammonium, $\dot{N}H^4B$. Man bereitet es durch Auflösung von Brom in liquidem Ammoniak, wobei sich die Flüssigkeit erhitzt und sich kein Bromstickstoff bildet, sondern Stickgas mit Aufbrausen entwickelt wird. Die durch etwas überschüssig aufgelöstes Brom gelb gefärbte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten vierseitige, sich bisweilen rechtwinklig kreuzende Prismen. Das Salz ist sublimirbar. An der Luft wird es allmählig gelblich und röthet alsdann Lackmus.

Jodammonium. Das *Jodür*, $\dot{N}H^4I$, erhält man am besten, wenn man liquide Jodwasserstoffsäure mit ätzendem Ammoniak sättigt und die Auflösung zum Anschiessen abdampft. Es krystallisirt schwierig in Würfeln, und die trockene Salzmasse wird in der Luft feucht. In einer sauerstofffreien Atmosphäre sublimirt es sich unverändert; in der Luft aber wird es zum Theil zersetzt, Ammoniak entwickelt und das Sublimat von Jodid gelb gefärbt. In freier Luft und bei gewöhnlicher Temperatur verfliegt das Jod wieder, und das Salz wird weiss. *Ammoniumjodid* entsteht, wenn man eine concentrirte Auflösung des vorhergehenden mit Jod sättigt. Die Flüssigkeit wird dadurch dunkelbraun und undurchsichtig. Das Jodür verwandelt sich, wenn es, im Wasser aufgelöst, der Luft ausgesetzt wird, in Jodid, und Ammoniak wird frei in der Flüssigkeit. Ob sich das Ammonium mit Jod in mehr als zwei Verhältnissen verbindet, ist nicht untersucht.

Fluorammonium (flusssaures Ammoniak). 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4F$, erhält man am besten auf trockenem Wege, wenn 1 Th. feingeriebener Salmiak mit $2\frac{1}{4}$ Th. ebenfalls höchst feingeriebenem Fluornatrium genau vermischt und in einem Platingefässe erhitzt wird. Ich bediene mich hierzu eines Platintiegels mit aufgelegtem, einwärts gebogenen Deckel, der mit Wasser gefüllt wird, das in dem Maasse, als es während der Operation verdunstet, immer wieder ersetzt wird. Beim gelinden Erhitzen des Bodens vom Tiegel sublimirt sich das Fluorammonium an den Deckel, der nie mehr als $+100^0$ warm werden kann. Man erhält dieses Salz ganz leicht, ohne alle Einmengung von Salmiak, sublimirt in kleinen prismatischen Krystallen. War das Salz feucht, so entweicht im Anfange des Versuches Ammoniak, und man erhält dann ein saures Salz eingemengt. Dieses Salz erhält sich gut in der Luft, löst sich leicht im Wasser und auch in geringer Menge in Alkohol auf, aus welchem letzteren das Meiste mit dem Wasser des Weingeistes in Gestalt einer schweren Flüssigkeit zu Boden fällt. Bei erhöhter Temperatur schmilzt es vor dem Sublimiren. Dieses Salz greift das Glas mit einer solchen Heftigkeit an, dass es dasselbe schon in trockener Form bei der blossen Berührung corrodirt. Seine Auflösung in Wasser ist ein vortreffliches Mittel zum Aetzen in Glas; man streicht sie mit einem Pinsel auf die Zeichnung im Aetzgrund. Wenn sie trocken geworden ist, kann das Salz mit Wasser abgespült und die Auflösung von Neuem angewandt werden. Natürlicherweise kann dieses Salz nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden. 2. Wird trockenes Fluorammonium in Ammoniakgas gebracht, so absorbirt es schnell eine Portion vom Gase, und es entsteht ein basisches Salz, welches bei der Sublimation Ammoniak abgiebt und wieder neutral wird.

3. *Saures Fluorammonium* (saures flusssaures Ammoniak) $\dot{N}H^4F + \dot{H}F$, entsteht, wenn man eine Auflösung des neutralen Salzes verdampfen lässt, gleichviel ob freiwillig oder durch Wärme unterstützt. Bei $+36$ bis 40^0 abgedampft, erhält man, wenn die Flüssigkeit anfängt, eine grössere Consistenz anzunehmen, eine körnige krystallisirte Masse, welche, auf Löschpapier gebracht, getrocknet werden kann und sich bei dieser Temperatur in trockener Luft erhält, welche aber bei

gewöhnlicher Temperatur so schnell zerfliesst, dass die Masse dabei in eine eigene Bewegung geräth.

Borfluorammonium, $\dot{N}H^4F + BF^3$. Man erhält dieses Salz nicht durch Sublimation von Salmiak mit Borfluorkalium. Am besten erhält man es, wenn man zu Fluorammonium Borsäure setzt, wobei sich sogleich Ammoniak entwickelt. Hat man die richtige Proportion Borsäure zugesetzt, so erhält man dieses Salz beim Abdampfen der Auflösung. Es ist bemerkenswerth, dass hierbei die Borsäure das Ammoniak austreibt und hier wie eine stärkere Basis wirkt. Das Salz schiesst in sechsseitigen Prismen, mit zweiflächiger Zuspitzung, an. Es schmeckt wie Salmiak, röthet Lackmuspapier, löst sich leicht im Wasser und ziemlich leicht im Alkohol auf. Wird seine Auflösung mit Ammoniak übersättigt und dann abgedampft, so schiesst das Salz wieder unverändert an. Das trockne Salz lässt sich unverändert und ohne Rückstand sublimiren. Man reinigt es von Borsäure, die im Ueberschusse zugesetzt sein könnte, durch Sublimation, wobei die Borsäure zurückbleibt. Das Sublimat hat keine Zeichen von Krystallisation, und da, wo die Hitze am nächsten war, wird es halb geschmolzen und durchscheinend. Das Glas greift es nicht an.

Kieselfluorammonium, $\dot{N}H^4F + 2SiF^3$, ist auf nassem Wege schwierig darzustellen, weil das Ammoniak beim Vermischen mit Kieselfluorwasserstoffsäure eine Portion Kieselsäure ausfällt, die sich jedoch wieder beim Abdampfen auflöst; aber am besten erhält man das Salz auf trockenem Wege, indem man Fluorkieselkalium oder -Natrium innig mit fein geriebenem Salmiak vermischt und das Gemenge sublimirt, was ganz gut in Glasgefässen geschehen kann. Das sublimirte Salz bildet eine zusammenhängende, nicht krystallinische Masse. Es ist in Wasser leicht auflöslich und schiesst beim freiwilligen Verdampfen in grossen durchsichtigen Krystallen von rhomboëdrischer oder sechsseitiger prismatischer Form an. Beim Erhitzen zerspringt das Salz und sublimirt sich dann, ohne vorher zu schmelzen. Ammoniak fällt die Kieselsäure nicht so vollkommen aus diesem Salze, dass man dabei eine kieselfreie Flüssigkeit erhielte, sondern es bleibt viel Kieselsäure darin aufgelöst.

Titanfluorammonium, $\dot{N}H^4F + TiF^2$, entsteht, wenn Titanfluorwasserstoffsäure mit kaustischem Ammoniak ver-

mischt wird, bis der Niederschlag anfängt, beständig zu werden, worauf man die Flüssigkeit abdampft. Das Salz schiesst dabei in schuppigen, glänzenden, dem Kaliumsalze vollkommen ähnlichen Krystallen an. Erhitzt man dieses Salz in einem Platingefässe, so giebt es bei einer, noch nicht zum Glühen gehenden Temperatur, ein Sublimat, welches aus Fluorammonium besteht, und in der Retorte bleibt saures Titanfluorammonium zurück, welches die Gestalt des eingelegten Salzes behält und aus Fluorammonium mit wahrscheinlich der doppelten Menge Fluortitan besteht. Beim anfangenden Glühen schmilzt es erst und sublimirt sich dann flockig und ohne Zeichen von Krystallisation. Es löst sich im Wasser auf, schmeckt sauer und zusammenziehend, und seine Auflösung kann mit viel Alkali vermischt werden, ehe sie gefällt wird.

Tantalfluorammonium, $\dot{N}H^4F + TaF^3$, wird gebildet, wenn man Tantalfluorwasserstoffsäure mit kaustischem Ammoniak versetzt, bis dass sich ein bleibender Niederschlag zu zeigen anfängt. Das Salz schiesst nach gelinder Abdampfung in, dem Kaliumsalze vollkommen ähnlichen, Schuppen an. Beim Wiederauflösen in Wasser wird es zersetzt, lässt ein weisses Pulver unaufgelöst, und die Auflösung wird sauer, woraus hervorzugehen scheint, als erfordere es einen Ueberschuss an Säure in der Flüssigkeit, um aufgelöst zu werden; durch Kochen wird es noch mehr zersetzt. In einem Platingefässe erhitzt, giebt das trockene Salz Fluorammonium, welches Spuren von Fluortantal hält, und in der Retorte bleibt letzteres zurück, ohne weiter von der Hitze verändert zu werden.

Oxy-Molybdänfluor- und *Oxy-Wolframfluor-Ammonium* gleichen den entsprechenden Kaliumsalzen vollkommen im Aeussern, in der Auflöslichkeit und der Verbindungsart der Bestandtheile.

Cyanammonium (blausaures Ammoniak), $\dot{N}H^4Cy$. Man erhält es durch Sättigung der Cyanwasserstoffsäure mit Ammoniakgas. In aufgelöster Gestalt erhält man es, nach v. Ittner, vortheilhaft, wenn man ein Gemenge von 3 Th. Salmiak, 2 Kaliumeisencyanür und 10 Wasser destillirt. Das trockne Salz bildet farblose, würfelförmige Krystalle, und ist so flüchtig, dass sein Gas bei + 22° eine Quecksilbersäule

von 0,45 Meter trägt, und bei + 36° wahrscheinlich der Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Es riecht stark nach Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak. Es zersetzt sich sehr leicht, selbst in der Atmosphäre, worin es sich gebildet hat, unter Bildung einer stickstoffhaltigen, kohleartigen Materie (vergl. Bd. I. pag. 305), welche die Form der Krystalle behält. Dieses Salz bildet sich bei der trocknen Destillation der meisten wasserhaltigen Cyanüre, namentlich des Cyaneisenammoniums.

Schwefelcyanammonium, $\dot{N}H^4\cdot\dot{C}y$. Es bildet sich durch Sättigung von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Ammoniak, oder wenn man das trockne Kaliumsalz mit Salmiak vermischt und in einem Destillationsapparat gelinde erhitzt, wobei es sich sublimirt. Es ist ein in Wasser höchst leicht lösliches, zerfliessliches Salz, welches schwierig in regelmässigen Krystallen zu erhalten ist. Nach Zeise erhält man es krystallisirt, wenn eine mit Ammoniakgas gesättigte Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, welche nach 72stündigem Stehen an einem kalten Orte Krystalle von Ammonium-Sulfocyanhydrat abgesetzt hat, von diesen abgegossen und bis zu $\frac{1}{4}$ ihres ersten Volumens abdestillirt wird. Es bilden sich dann Krystalle zuerst von Schwefel und nachher von Schwefelcyanammonium. Nach neueren Untersuchungen von Liebig wird dieses Salz, bei wenigen Graden über 100°, zersetzt in Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und in einen neuen, sehr merkwürdigen Körper, der als weisses Pulver in dem Destillationsgefässe zurückbleibt. Derselbe ist nach der Formel $C^6N^{11}H^9$ zusammengesetzt; durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien entstehen daraus eben so mannigfaltige als merkwürdige Produkte, welche in einem besonderen Anhange am Ende dieses Bandes abgehandelt werden sollen.

B. Haloïdsalze von Ammoniak.

Chlorschwefel-Ammoniak bildet, nach H. Rose, eine pulverförmige, dunkelrothe Verbindung, die durch Sättigung von destillirtem Chlorschwefel mit Ammoniakgas erhalten wird. In der Luft wird sie feucht und weiss. In Wasser löst sie sich mit Hinterlassung von Schwefel auf. Sie besteht aus Chlorschwefel 79,76 und Ammoniak 20,24 = $S\dot{C}l + \dot{N}H^3$.

Phosphorsuperchlorid-Ammoniak, $\dot{P}Cl^5 + 5\dot{N}H^3$, ent-

steht, wenn das Superchlorid bis zur völligen Sättigung Ammoniakgas aufsaugt. Es ist schwierig, dasselbe völlig gesättigt zu erhalten. Die Verbindung bildet ein weisses Pulver und besteht, nach H. Rose, aus 70,84 Superchlorid und 29,16 Ammoniak.

Phosphorsuperchlorür-Ammoniak, $P\dot{C}l^3 + 5\dot{N}H^3$, wird auf dieselbe Weise mit dem Superchlorür erhalten, das sich jedoch viel leichter mit dem Gase sättigen lässt. Bisweilen wird die Verbindung von abgeschiedenem Phosphor braungefleckt, was vermieden wird, wenn man die bei der Vereinigung entstehende starke Hitze durch künstliche Abkühlung verhindert. Die Verbindung wird dann farblos. Sie enthält, nach H. Rose, 61,6 Superchlorür und 38,4 Ammoniak.

Diese Verbindungen wurden zuerst von H. Davy dargestellt, der dabei einige nicht gewöhnliche Umstände in ihrem Verhalten beim Erhitzen in Destillationsgefässen wahrnahm, die er aber nicht genau genug untersuchte, um einen richtigen Begriff davon zu erlangen. Durch H. Rose's Untersuchungen ist dieser Gegenstand erforscht worden. — Zu Reagentien verhalten sich die angeführten Phosphor-Verbindungen ziemlich gleich. Selbst von kochendem Wasser werden sie nur so langsam aufgelöst, dass man sie für darin unlöslich hielt; indessen werden sie zuletzt doch aufgelöst, und die Auflösung enthält Chlorammonium, vermischt mit phosphorsaurem oder phosphorigsaurem Ammoniak. Die braungefärbte Verbindung hinterlässt das Färbende ungelöst. Von Säuren werden sie dagegen leichter aufgelöst. Die Säure verbindet sich mit dem Ammoniak und in der Flüssigkeit entsteht dabei Phosphorsäure oder phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure. Kaustische feuerbeständige Alkalien scheinen anfangs nicht darauf zu wirken, aber bei fortgesetztem Kochen entwickelt sich Ammoniak, und in der Lösung entsteht ein Chlorür und ein phosphorsaures oder phosphorigsaures Salz. Für sich in Destillationsgefässen erhitzt, aus denen zuvor die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben ist, geben sie ein Sublimat von Salmiak und Phosphor, es entwickelt sich etwas Wasserstoffgas, und es bleibt ein weisser, pulverförmiger Körper zurück, der in der Rothglühhitze weder schmilzt, noch sich verflüchtigt. War die Luft ausgeschlossen, so ist dieser Körper weiss, im entgegengesetzten Fall rothbraun. Diese

Farbe bemerkt man nicht, so lange er heiss ist, sie erscheint aber beim Erkalten und verschwindet wieder durch Erhitzen. Dieser Körper ist, nach H. Rose, *Phosphorstickstoff*, P + 2N oder PN, und enthält 52,56 Proc. Phosphor und 47,44 Proc. Stickstoff *). Er ist ausgezeichnet durch seine grosse Indifferenz gegen Reagentien. Er ist unlöslich in Wasser, in allen Säuren, selbst Salpetersäure, die auch in concentrirtem Zustand nur unbedeutend darauf wirkt. Concentrirte Schwefelsäure wird davon in der Wärme langsam unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Trocknes Chlorgas wirkt, selbst mit Hülfe von Wärme, nicht darauf. Eben so verhalten sich die Alkalien auf nassem Wege; im Schmelzen aber wird er von ihren Hydraten zersetzt, die sich mit Phosphorsäure vereinigen und Ammoniak entwickeln. Von Baryterdehydrat wird er im Schmelzen unter Feuererscheinung zersetzt. Mit Salpeter detonirt er. In Wasserstoffgas geglüht, giebt er langsam Ammoniak und Phosphor, ohne Spur von Wasser oder Chlorwasserstoff. In der Luft geglüht, verbrennt er sehr schwierig und langsam. Rose fand, dass man von 5 Atomen Phosphorsuperchlorür-Ammoniak 4 At. Phosphorstickstoff, 1 At. Phosphor, 9 At. Wasserstoffgas und 15 einfache Atome Chlorammonium bekommt.

Chlorkohlenoxyd-Ammoniak wird durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorkohlenoxydgas gebildet. 1 Volumen des erstern condensirt 4 Volumen des letztern und bildet ein weisses basisches Salz, welches sich so lange unverändert erhält, als kein Wasser dazu kommt. Es ist flüchtig und kann sublimirt werden. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an und entwickelt Ammoniak, wobei es in Salmiak und in kohlensaures Ammoniak zerlegt wird, die sich dann jedes für sich sublimiren.

Chlorkohlenoxyd - Ammoniak und *Chlorunterschwefligsaures Ammoniak* bilden ein eigenthümliches Doppelsalz. Es entsteht, wenn man den, durch Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff erhaltenen, weissen, krystallinischen Körper (Bd. II. pag. 116) in Ammoniakgas hineinführt, welches davon langsam verschluckt wird. In dem Ge-

*) Dieser Körper war bei der Herausgabe des ersten Theiles noch nicht bekannt.

fässe, worin es gebildet wird, ist es flüchtig und kann sublimirt werden. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und seine Bestandtheile werden nach und nach in dem Maasse von einander getrennt, wie der eine nach dem andern Wasser aufnimmt. Nimmt man das Salz heraus, bringt es so schnell wie möglich in ein Destillationsgefäss und erhitzt es, so erleidet es eine Veränderung und sublimirt sich nicht mehr unzersetzt wie im Ammoniakgas. Zuerst schmilzt es nämlich, und giebt einen Ueberschuss von Ammoniak von sich; dann geht eine ätherartige Flüssigkeit über, die nach Cyanwasserstoffsäure riecht, die Eisensalze aber nicht fällt, und Cyan enthalten möchte; nachher schweflige Säure, und zuletzt sublimirt sich ein Gemenge von schwefligsaurem Ammoniak und Salmiak.

Chlorbor-Ammoniak. Es bildet sich, wenn Chlorborgas und Ammoniakgas zusammentreten. Es condensirt sich dabei 1 Vol. des ersteren mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Ammoniakgas zu einem pulverigen, weniger als Salmiak flüchtigen Salz. Kommt es mit Wasser in Berührung, so entsteht Chlorammonium und borsaures Ammoniak, und sublimirt man alsdann das Salz, so bleibt Borsäure zurück. Es besteht aus 81,64 Chlorbor und 18,36 Ammoniak $= BCl^6 + 3NH^3$.

Chlorkiesel-Ammoniak, $SiCl^3 + 4NH^3$, gleicht im Aeussern dem vorhergehenden. Wird von Wasser in Chlorammonium, Ammoniak und Kieselsäure zersetzt. Die angegebene Zusammensetzungsformel ist unsicher.

Arseniksuperchlorür-Ammoniak, $AsCl^3 + 2NH^3$, bildet eine pulverförmige, sublimirbare Verbindung, die, nach Persoz, aus 84 Superchlorür und 16 Ammoniak besteht.

Phosphorsuperbromür-Ammoniak, $PBr^3 + 5NH^3$, wird wie die entsprechende Chlorverbindung erhalten, der es nicht allein im Ansehen, sondern auch hinsichtlich seiner Zersetzungs-Verhältnisse gleicht. Es enthält, nach H. Rose, 75,63 Superbromür und 24,37 Ammoniak.

Jod-Ammoniak. Vergleiche Bd. II. p. 336.

Fluorbor-Ammoniak. Fluorborgas und Ammoniakgas verbinden sich, wenn sie zu gleichen Volumen zusammentreten. Das daraus entstehende Doppelsalz sublimirt sich unverändert; findet es aber Gelegenheit, sich mit Wasser zu verbinden, so sondern sich die Salze von einander ab, und wenn man sie dann zu sublimiren versucht, so geht Borfluorammonium

mit Ueberschuss an Basis weg, und die Borsäure bleibt zurück. Wenn 1 Volumen vom Fluorborgase mit 2 Vol. des Ammoniakgases gemischt wird, so werden beide condensirt, und man erhält ein basisches Doppelsalz in flüssiger Gestalt, welches beim Erhitzen seinen Ueberschuss an Alkali abgiebt und fest wird, ehe es sich sublimirt. Das flüssige Salz nimmt, wenn man es mit Ammoniakgas in Berührung bringt, noch ein Volumen von diesem auf und erhält sich flüssig. Das Fluorborgas kann sich also mit dem 1-, 2- und 3fachen Volumen Ammoniakgas verbinden; nach dem spec. Gewicht der Gase berechnet, macht diess 1 einfaches Atom Fluorbor, BF^3, verbunden mit 1, 2 und 3 Doppelatomen Ammoniak, aus.

Fluorkiesel-Ammoniak, $2SiF^3 + 3NH^3$. Es entsteht, wenn Fluorkieselgas mit Ammoniakgas in Berührung kommt, wobei ein Vol. des ersteren 2 Vol. des letzteren condensirt. So lange dieses Salz nicht mit Wasser in Berührung kommt, ist es unverändert sublimirbar; findet es aber Gelegenheit, sich mit Wasser zu verbinden, so wird Kieselsäure abgeschieden, und es entsteht Kieselfluorammonium, welches nach dem Abdampfen in kleinen Krystallen anschiesst. Das Fluorkiesel-Ammoniak enthält 75 Procent Fluorkiesel und 25 Procent Ammoniak.

Cyan-Ammoniak. Wird Cyangas mit Ammoniakgas vermischt, so entsteht ein weisser Dampf, und die Gase condensiren sich allmählig in dem Verhältniss von 1 Vol. Cyangas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Ammoniakgas. Auf die Wände des Gefässes setzt sich eine braune Masse ab, die in geringem Grade mit brauner Farbe in Wasser löslich ist. Lässt man Cyangas von flüssigem Ammoniak absorbiren, so bildet sich, nach Wöhler's Versuchen, Cyanammonium, sehr viel braune stickstoffhaltige kohlige Substanz, und oxalsaures und cyansaures Ammoniak, welches letztere sich beim Abdampfen und Krystallisiren in Harnstoff verwandelt.

C. Sauerstoffsalze von Ammonium.

Schwefelsaures Ammoniak, 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4\ddot{S}$. Es bildet gewöhnlich platt gedrückte prismatische Krystalle, welche in der Luft unveränderlich sind und nur in warmer Luft verwittern. Es ist in 2 Th. kaltem und 1 Th. kochendem Wasser löslich. Beim Erhitzen verknistert es, schmilzt und verliert

sein

sein Krystallwasser nebst einem Antheil Ammoniak; alsdann wird es durch den Wasserstoff des Ammoniaks zersetzt, es entwickelt sich Stickgas und es sublimirt sich schwefligsaures Ammoniak. Es enthält 24,3 Proc. Wasser, wovon es durch Verwitterung bei gelinder Wärme die Hälfte verliert. Dieser Wassergehalt beträgt 2 Atome, wovon das eine mit dem Ammoniak zu Ammoniumoxyd verbunden war, das andere Atom Krystallwasser ist*). 2. *Zweifach-schwefelsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{S}^2$. Es ist krystallisirbar, schmeckt scharf sauer, wird in der Luft feucht, und ist in seinem gleichen Gewichte Wasser auflöslich. — Sättigt man dieses Salz mit *Kali*, *Natron* oder *Lithion*, so bilden sich krystallisirbare Doppelsalze, welche sich in der Luft nicht verändern. Beim Erhitzen geben sie Ammoniak und hinterlassen ein saures Salz.

Unterschwefelsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{S}$. Man erhält es durch Zersetzung des Manganoxydul-Salzes mit Ammonium-

*) Versuche von H. Rose über das Verhalten der *wasserfreien Schwefelsäure* zu trocknem Ammoniakgas haben folgende Resultate gegeben: Trocknes Ammoniakgas vereinigt sich mit der wasserfreien Säure unter starker Erhitzung zu einem weissen, pulverigen Körper, welcher, wenn er mit Ammoniak vollkommen gesättigt war, sich an der Luft nicht verändert. In Wasser ist er sehr leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich dann auf ähnliche Weise, wie das gewöhnliche schwefelsaure Ammoniak. Nach der Analyse enthielt er 70,03 Proc. Schwefelsäure und 29,97 Ammoniak = $\dot{N}H^3\ddot{S}$. — Dieser Körper unterscheidet sich in mehrfacher Hinsicht auf eine merkwürdige Weise vom gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak. Bariumsalze schlagen aus seiner Auflösung nur nach und nach, und dennoch nur ganz unvollständig die Schwefelsäure nieder. Concentrirte Auflösungen von Strontium- und Calciumsalzen bilden bei gewöhnlicher Temperatur in seiner Auflösung gar keinen Niederschlag. Erst beim Erhitzen tritt die Bildung von schwefelsaurer Strontian- oder Kalkerde ein. Eben so wird auf der anderen Seite das Ammoniak durch Chlorplatinlösung nur ganz unvollständig aus dieser Verbindung ausgeschieden. In Wasser aufgelöst, erhält sich dieser Körper unverändert, und kann daraus wieder in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden, ohne Wasser aufzunehmen oder sich in gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak zu verwandeln. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass in dieser Verbindung die Bestandtheile der Schwefelsäure und des Ammoniaks auf eine ganz andere Weise als im gewöhnlichen Ammoniaksalz, d. h. im schwefelsauren Ammoniumoxyd, enthalten sein müssen. W.

Sulfhydrat, oder durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniak. Es ist in Wasser sehr löslich und schwer krystallisirt zu erhalten. Es bildet Prismen, die sich nicht in der Luft verändern und sich in 0,79 Th. Wasser von $+16^0$ lösen. Sie enthalten 18,44 Proc. Wasser oder 2 Atome, wovon das eine dem Ammoniumoxyd angehört, das andere Krystallwasser ist.

Schwefligsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{S}$. Es hat einen kühlenden, scharfen und schwefligen Geschmack; in der Luft wird es feucht, und später wieder trocken, indem es sich in schwefelsaures Ammoniak verwandelt. Es ist in gleichen Theilen kaltem und in noch weniger kochendem Wasser löslich, zerknistert beim Erhitzen, verliert dabei einen Antheil Ammoniak und Wasser, und sublimirt sich alsdann als saures schwefligsaures Salz *).

Unterschwefligsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{S}$. Man erhält es durch Zersetzung von unterschwefligsaurer Kalkerde mit kohlensaurem Ammoniak. Nach dem Verdunsten giebt die Auflösung eine aus kleinen Nadeln bestehende Salzmasse.

Salpetersaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{\ddot{N}}$. (*Nitrum flammans.*) Bei sorgfältiger Abdampfung und langsamer Abkühlung krystallisirt es in ausgebildeten Krystallen. Kocht man die Lösung desselben ein und kühlt sie schnell ab, so schiesst das Salz in langen, elastisch-biegsamen Fäden an; und wird es so lange erhitzt, bis alles Wasser abgedampft ist, so erstarrt das Salz beim Abkühlen zu einer undurchsichtigen Masse. Es hat einen scharfen, bitteren Geschmack, löst sich in 2 Th. kaltem und in 1 Th. kochendem Wasser auf, und zerfliesst in feuchter Luft. Wenn man es in einer Glasretorte schnell bis zu $+200^0$ erhitzt, so verliert es beim Kochen sein Krystallwasser, und bei $+250^0$ wird es in Wasser und Stickoxydulgas zerlegt, wie ich bereits schon im Th. II. pag. 52. gezeigt habe. Aus der Zusammensetzungsformel sieht man, dass

*) *Schweflige Säure* und *Ammoniakgas*, beide in trocknem Zustand, verdichten sich mit einander zu einem gelbbraunen Dampf, welcher sich als eine hellgelbe, nicht krystallinische Masse absetzt. Von Wasser wird dieser Körper sogleich in schwefligsaures Ammoniak verwandelt.

aus 1 Atomgewicht Salz, 4 Atomgew. Wasser und 2 Atomgew. Stickoxydulgas gebildet werden. Wenn die Erhitzung mit Vorsicht geleitet wird, und das Salz rein ist, so bildet sich dabei nichts Anderes. Geht aber die Zersetzung so heftig vor sich, dass sich das Gefäss mit Rauch anfüllt, so erhält man unter den Destillationsproducten auch salpetrigsaures Ammoniak, freies Ammoniak und Stickoxydgas. Das eingekochte Salz sublimirt sich zum Theil unverändert, und ist daher weniger tauglich zur Gasbereitung. Erhitzt man dasselbe bis über + 300°, oder wirft es in einen glühenden Tiegel, so verbrennt es mit einem schwachen Zischen und einem gelblichen Lichte.

Salpetrigsaures Ammoniak. $\dot{N}H^4\ddot{N}$. Man bereitet es durch Fällung von salpetrigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Ammoniak, oder durch Zusammenreiben von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Salmiak und Wasser. Dieses Salz zersetzt sich bei einer sehr gelinden Wärme und kann daher nur durch freiwillige Verdunstung, oder durch Verdunstung im luftleeren Raume über Schwefelsäure in fester Form erhalten werden. Es bildet eine unregelmässig angeschossene Salzmasse, die 13,68 Proc. oder 3 Atome Wasser enthält, wovon 2 Atome Krystallwasser sind. Wird eine Lösung dieses Salzes erwärmt, so entsteht darin, noch lange bevor sie den Kochpunkt erreicht, ein Aufbrausen, indem sich Stickgas entwickelt, und wobei sich auf diese Weise das Salz allmählig vollkommen in Stickgas und Wasser verwandelt; denn, wie man aus der Formel sieht, reicht der Wasserstoff des Ammoniaks gerade hin, um mit dem Sauerstoff der Säure Wasser zu bilden, während aller Stickstoff gasförmig entweicht. Wird dagegen das Salz in fester Form erhitzt, so erhält man kein Stickgas, sondern Stickoxydulgas, Wasser und freies Ammoniak. In diesem Falle erleidet es eine zweifache Zersetzung, theils in Stickgas und Wasser (ganz so, wie bei dem Erhitzen der Auflösung), theils in salpetersaures Ammoniak und Stickoxydgas, wie die salpetrigsauren Salze; und weil die dabei neu gebildete Salpetersäure nicht zur Sättigung der Basis ausreicht, wird ein Theil von dieser frei. Da bei dieser doppelten Zerlegung Stickgas und Stickoxydgas zugleich entwickelt werden, so treten beide zusammen, und das Produkt wird Stickoxydulgas, Wasser und freies Ammoniak.

Phosphorsaures Ammoniak. 1. *Neutrales*, $2\dot{N}H^4 + \dot{P}$. Man erhält dieses Salz nur, wenn eine etwas concentrirte Säure mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, so dass sie alkalisch reagirt, worauf man die Flüssigkeit, welche sich dabei erhitzt hat, langsam erkalten lässt; hierbei schiesst das Salz allmählig an. Die Auflösung kann nicht in der Wärme abgedampft werden, ohne Ammoniak zu verlieren und sauer zu werden; man kann aber nach dem Abdampfen wieder Ammoniak zusetzen. Das krystallisirte Salz reagirt alkalisch, ist in Wasser leicht auflöslich, verwittert in der Luft, verliert Ammoniak und wird sauer. In Alkohol ist es nicht auflöslich. Dieses Salz enthält, auf 2 Atome, 3 Atome Wasser, von denen das eine Krystallwasser ist.

2. *Zweifach-phosphorsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{\dot{P}}$, erhält man, wenn die aus gebrannten Knochen durch Schwefelsäure abgeschiedene Phosphorsäure mit Ammoniak gesättigt und das Salz zur Krystallisation abgedampft wird. Es bildet grosse Krystalle, die sich in 5 Th. kaltem und noch weniger kochendem Wasser auflösen. Es enthält 25,36 Proc. Krystallwasser oder 3 Atome, wovon 2 At. Krystallwasser sind. Beim Erhitzen verliert es einen Theil seines Wassers und nach und nach alles Ammoniak, so dass zuletzt wasserhaltige Phosphorsäure übrig bleibt. Auf dieser Eigenschaft des Salzes beruht die Gewinnung von Phosphorsäure, die ich im II. Th. pag. 62 anführte.

3. *Basisches phosphorsaures Ammoniak* wird erhalten, wenn man einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Ammoniak ätzendes Ammoniak zusetzt. Es ist im Wasser schwerlöslich, und schlägt sich aus der Auflösung nieder, welche dadurch zu einem Magma erstarrt. Es verliert in freier Luft seinen Ueberschuss an Basis und wird neutral.

Gay-Lussac hat gefunden, dass, wenn man leinenes, oder im Allgemeinen brennbares, Zeug in eine Salzauflösung hineintaucht und nachher trocknet, es weniger brennbar wird, wenn die dazu angewandten Salze leicht schmelzbar sind und zugleich flüchtige Theile abgeben. Schwerflüssige und feuerfeste Salze richten nichts aus. Die Salze können zwar nicht hindern, dass das Zeug von der Hitze zerstört und verkohlt wird; es kann aber nicht brennen und verlischt, wenn es aus dem Feuer genommen wird. Diese Wirkung wird

hervorgebracht einerseits dadurch, dass die verfliegenden Bestandtheile des Salzes, mit den aus dem Zeuge ausgetriebenen Gasarten vermischt, deren Brennbarkeit vermindern, und anderseits dadurch, dass die verkohlte Masse vom geschmolzenen Salze durchdrungen wird, welches die Luft verhindert, mit der Kohle in Berührung zu kommen. Er hat weiter gefunden, dass dieses am besten erfüllt wird, wenn man sich eines Gemenges aus gleichen Theilen phosphorsaurem Ammoniak und Salmiak, oder auch aus gleichen Theilen Salmiak und Borax bedient. Das getrocknete Zeug muss $\frac{1}{5}$ seines Gewichts an Salz enthalten, wenn die Unverbrennlichkeit vollkommen werden soll.

Phosphorsaures Natron - Ammoniak (Phosphorsalz, *Sal microcosmicus; Sal fusibilis Urinae*) findet sich in bedeutender Menge im Urin, woraus es, nach der Zerstörung des Harnstoffs, durch Abdampfung erhalten werden kann. Seine Reinigung erfordert aber ein mehrmaliges Umkrystallisiren. Am besten erhält man es, wenn man 6 bis 7 Th. krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 2 Th. Wasser mengt und schmilzt, dann 1 Th. fein geriebenen Salmiak darin auflöst, die Flüssigkeit warm durchseiht und auf einer kalten Stelle krystallisiren lässt. Abgedampft darf es nicht werden, weil sonst das Ammoniak verfliegt und die Flüssigkeit, welche dadurch einen Ueberschuss an Säure erhält, sodann wenig oder gar keine Krystalle absetzt. Nach dem Anschiessen des Doppelsalzes bleibt Chlornatrium in der Auflösung zurück. Das Salz verwittert an der Luft, und verliert mit seinem Krystallwasser auch einen Antheil Ammoniak. Auf Kohle vor dem Löthrohre schmilzt es mit Aufbrausen, stösst Ammoniak aus und lässt endlich eine Glasperle von zweifach-phosphorsaurem Natron zurück, die nach dem Erkalten noch klar bleibt. Es wird auf diese Weise, wie der Borax, zu Löthrohr-Versuchen gebraucht.

Phosphorsaures Lithion - Ammoniak schlägt sich in krystallinischen Körnern nieder, wenn man ein aufgelöstes Gemisch eines Lithionsalzes mit phosphorsaurem Ammoniak abdampft. Es wird nicht gebildet, wenn das phosphorsaure Salz einen Ueberschuss an Säure enthält, oder wenn die Auflösung verdünnt ist, und erfordert langsames Abdampfen, weil sonst das Ammoniak entweicht und die Auflösung sauer wird.

Es gleicht, dem Ansehen nach, der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, schmilzt leicht und verliert Ammoniak. Es unterscheidet sich indessen von dem Talkerdesalz dadurch, dass letzteres beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd roth, das Lithionsalz aber blau wird.

Phosphorigsaures Ammoniak, $2\dot{N}H^4 + \ddot{P}$. Es ist krystallisirbar, wird in der Luft feucht, ist in 2 Th. kaltem und in weniger kochendem Wasser löslich. Bei der Destillation giebt es Ammoniak und hinterlässt wasserhaltige phosphorige Säure, die sich nachher in Phosphorwasserstoffgas und in wasserhaltige Phosphorsäure zersetzt.

Unterphosphorigsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\dot{P}$. Es ist zerfliesslich und sowohl in Wasser als wasserfreiem Alkohol löslich. Gelinde erhitzt, entwickelt es Ammoniak und hinterlässt wasserhaltige unterphosphorige Säure, die sich bei verstärkter Hitze zersetzt in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure.

Ueberchlorsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\dddot{Cl}$. Es krystallisirt in durchsichtigen rechtwinkligen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Es braucht 5 Th. Wasser zur Auflösung, und ist auch etwas in Alkohol löslich. Die Auflösung wird beim Abdampfen sauer, aber das krystallisirende Salz ist neutral. Durch Ueberchlorsäure wird es aus seiner Auflösung gefällt, weil es in der sauren Flüssigkeit schwerlöslich ist.

Chlorsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{Cl}$. Man erhält es am besten, wenn eine Auflösung von Kieselfluorammonium mit fein geriebenem chlorsauren Kali, das man in kleinen Portionen zusetzt, so lange vermischt wird, als sich noch Kieselfluorkalium bildet. Man kann auch die trocknen Salze in dem Verhältniss abwiegen, dass sie sich gerade zersetzen, und sie dann mit Wasser übergiessen. Die Auflösung wird bei gelinder Wärme abgedampft, wobei das Salz in feinen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln anschiesst. Es sublimirt sich bei einer Hitze, die kaum $+ 100^0$ übersteigt. Darüber wird es zersetzt, und liefert ein Gemenge von Chlor und Stickoxydulgas. Auf einem stark erhitzten Körper verpufft es, wie salpetersaures Ammoniak, mit rothem Feuer.

Jodsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{I}$, wird gebildet, wenn man Chlorjod oder Jodsäure mit Ammoniak sättigt. Es ist in

Wasser wenig auflöslich, krystallisirt in kleinen Krystallen und verpufft auf glühenden Kohlen mit einer schwach violetten Flamme. In einem Destillationsgefässe verpufft es bei höherer Temperatur und zerschlägt den Apparat.

Kohlensaures Ammoniak. 1. *Zweifach*, $\dot{N}H^4\ddot{C}^2$. Es wird erzeugt, wenn man kohlensaures Ammoniak einige Zeit lang in unvollkommen verschlossenen Gefässen aufbewahrt, wobei die Hälfte der Basis verdunstet und ein geruchloses, im kalten Wasser minder leichtlösliches Salz zurückbleibt; auch kann man dasselbe erhalten, wenn man eine gesättigte Auflösung des neutralen Salzes mit kohlensaurem Gase sättigt. Es löst sich in 8 Th. kaltem Wasser auf, und kann zum Krystallisiren gebracht werden, wenn man es in einer verkorkten Flasche mit weniger Wasser, als zu dessen kalter Auflösung erforderlich ist, erwärmt. Das Salz löst sich dann in dem warmen Wasser auf und krystallisirt beim Erkalten. Es schmeckt nicht alkalisch und reagirt kaum merklich wie Alkali. Erhitzt man die wässerige Lösung desselben, so verflüchtiget sich erst ein Theil der Kohlensäure, und dann das zurückbleibende basische Salz. Bei der gewöhnlichen Lufttemperatur verdunstet es allmählig. Es enthält 22,7 Proc. oder 2 Atome Wasser, wovon 1 At. Krystallwasser ist.

2. *Anderthalb-kohlensaures Ammoniak*, $2\dot{N}H^4 + \ddot{C}^3$, erhält man, wenn man 1 Theil Salmiak mit 2 Theilen feingeriebener Kreide gut mengt, und das trockene Gemenge aus einer Glasretorte mit lutirter Vorlage so lange destillirt, als noch Salz sublimirt wird. Es bleibt dabei Chlorcalcium in der Retorte zurück, und in der Vorlage schiesst das Salz an, welches durch die Hitze verflüchtiget wurde. Man bedient sich dazu auch eines Gemenges von Salmiak und kohlensaurem Kali. Man müsste hierbei nur neutrales kohlensaures Ammoniak erhalten; allein zu Anfang der Destillation gehen Wasser und Ammoniak in liquider Form über, woraus zu folgen scheint, als würde das neutrale Salz durch die Hitze auf eine solche Weise zersetzt, dass ein Theil vom Ammoniumoxyd in Ammoniak und Wasser verwandelt wird und das Sesquicarbonat sich nachher in fester Gestalt sublimirt. Es nimmt nun die verlorene Basis nicht wieder auf, weil das übergegangene Liquidum nur einen geringen Theil des sublimirten Salzes aufzulösen

vermag. Dieses Salz kann auf gleiche Weise wie das vorhergehende zum Krystallisiren gebracht werden. Es riecht und reagirt wie Ammoniak und hat einen scharfen alkalischen Geschmack. Es ist in zwei Theilen kaltem, und in weniger als seinem gleichen Gewichte heissem Wasser löslich. Es enthält $15\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, welches aber ganz zur Basis gehört.

3. *Neutrales kohlensaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{C}$, ist ein gegenwärtig noch unbekanntes Salz. Es könnte vielleicht erhalten werden, wenn man in einem verschlossenen Gefässe das Sesquicarbonat mit Hülfe von Wärme bis zur völligen Sättigung in starkem kaustischen Ammoniak auflöste und dann durch Abkühlung krystallisiren liesse, wenn anders nicht die Verbindung, wie das entsprechende Kalisalz, zerfliesslich ist.

Wenn man trocknes Kohlensäuregas mit trocknem Ammoniakgas zusammenbringt, so condensiren sich beide Gase zu einem Salz, welches Ammoniak und nicht das Oxyd vom Ammonium zur Basis hat, $\dot{N}H^3\ddot{C}$, und in welchem 1 Volumen Kohlensäuregas mit 2 Vol. Ammoniakgas verbunden ist, selbst dann, wenn man von ersterem einen grossen Ueberschuss genommen hat. Sind aber die Gase feucht, so condensirt das Kohlensäuregas ein gleiches Volumen Ammoniakgas, oder auch sein $1\frac{1}{2}$faches Volumen, wenn hinreichend Gas vorhanden war, und es bildet sich anderthalb- oder zweifach-kohlensaures Ammoniak. Von Wasser wird das obige Salz in Sesquicarbonat verwandelt.

Oxalsaures Ammoniak. 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4\cdot\ddot{C}$. Es krystallisirt in glänzenden Prismen und ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich. In der Luft verwittert es, indem es 0,126 oder 1 Atom Krystallwasser verliert. Dieses Salz wird in der analytischen Chemie zur Ausfällung der Kalkerde gebraucht, da es mit Talkerde ein lösliches Doppelsalz giebt. Es kann jedoch leicht mit Kali-Doppelsalz verunreinigt sein, und muss daher vor seiner Anwendung geprüft werden, ob es nicht beim Verbrennen einen Rückstand hinterlässt.

Das Verhalten dieses Salzes bei der trocknen Destillation ist von Dumas untersucht worden, welcher dabei die Bildung eines bis dahin unbekannt gewesenen Körpers entdeckte. Bei dieser Destillation erhält man zuerst Wasser, dann Ammoniak,

darauf sublimirt sich kohlensaures Ammoniak, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und Cyangas, und dabei sublimirt sich ein fester Körper, zu 4 oder 5 Proc. vom Gewicht des angewandten Salzes, und in der Retorte bleibt eine geringe Menge Kohle. Der neue Körper hat den Namen *Oxamid* erhalten, zusammengesetzt aus den ersten Sylben der Wörter Oxalsäure und Ammoniak. Das Sublimat hat stellenweise braune Flecken, herrührend von einer humusartigen stickstoffhaltigen Materie, die sich aus dem gepulverten Oxamid mit Wasser ausziehen lässt. Das Oxamid bildet in diesem Zustand ein weisses, in's Grauliche ziehende Pulver, es besitzt weder Geschmack noch Geruch, und reagirt weder sauer noch alkalisch. In offenen Gefässen kann es wieder sublimirt werden, und setzt sich dabei theils in Pulverform, theils undeutlich krystallinisch ab. In einer Retorte sublimirt sich etwas davon, das meiste aber zersetzt sich mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; kochendes löst etwas davon auf, beim Erkalten setzt es sich aber wieder in Flocken ab, die eine undeutliche Krystallisation zeigen. Nach der Analyse von Dumas besteht es aus 26,95 Proc. Kohlenstoff, 31,67 Stickstoff, 6,3 Wasserstoff und 54,7 Sauerstoff, oder aus 1 Atom der ersteren Elemente und 2 At. Wasserstoff. Nach Dumas's Ansicht würden die einfachen Atome am wahrscheinlichsten in der Art zusammenzupaaren sein, dass 2 Atome Kohlenoxyd, $2\dot{C} = \ddot{C}$, als der elektronegative Bestandtheil der Verbindung betrachtet, mit 1 Atom eines Körpers verbunden seien, dessen Atom aus 1 Doppelatom Stickstoff und 2 Doppelatomen Wasserstoff bestände, $= \dddot{N}H^2$, und der eine niedrigere Wasserstoff-Verbindung wäre, als das Ammoniak ist; dem zufolge die Zusammensetzung des Oxamids durch die Formel $\dddot{N}H^2 + \ddot{C}$ versinnlicht würde. Es ist offenbar, dass hierin 1 Atom Sauerstoff in dem elektronegativen und 2 At. Wasserstoff in dem elektropositiven Gliede fehlen, d. h. 1 At. Wasser im Ganzen, um oxalsaures Ammoniak, oder 2 At. Wasser, um oxalsaures Ammoniumoxyd zu bilden, so dass also dieser Körper durch Vereinigung mit 2 At. Wasser wieder in dieses Salz müsste verwandelt werden können. In der That übt auch Wasser diese Wirkung auf ihn aus. Durch Kochen mit Wasser erzeugt sich damit wieder oxalsaures Ammoniak, wiewohl diess schwer und langsam geschieht;

wird aber diese Wirkung durch Säuren unterstützt, so vereinigen sich diese mit Ammoniak, und Oxalsäure wird in der Flüssigkeit frei (concentrirte Schwefelsäure wirkt ganz wie auf freie Oxalsäure; unter Aufbrausen entwickelt sich Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, und die Säure verbindet sich mit Ammoniak und dem Wasser der Oxalsäure). Wird diese Wirkung durch Alkalien unterstützt, so verwandeln sich diese in oxalsaure Salze unter Entwickelung von Ammoniak. Demnach bestätigt sich also die Zusammensetzung dieses Körpers von allen Seiten. Selbst die Vorstellungsweise von der Zusammensetzung des Oxamids, nach welcher dasselbe als Bestandtheil einen aus $\dot{N}H^2$ zusammengesetzten Körper enthalten würde, hat sich in sofern bestätigt, als ein dem Oxamid entsprechender Körper, das Benzamid, entdeckt worden ist, welcher aus $\dot{N}H^2$ und einer anderen Verbindung, dem Benzoyl, besteht, und welche sich von einer Verbindung auf die andere übertragen lässt. Es ist hier nicht der Ort, diesen Körper abzuhandeln, seine Beschreibung wird erst in der organischen Chemie folgen. Hieraus wird es also sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung $\dot{N}H^2$ wirklich existirt, für welche Annahme ich ausserdem bereits im II. Th. pag. 344 noch andere wahrscheinliche Gründe angeführt habe, so wie ich auch daselbst erwähnte, dass man diese vermuthete Verbindung *Amid* zu nennen angefangen hat. Den Körper betreffend, womit im Oxamid das Amid verbunden ist, so entspricht seine Zusammensetzung allerdings 2 Atomen Kohlenoxydgas; allein es ist auch sehr möglich, dass diess ein ganz anderer Körper ist, dessen Atom aus einem Doppelatom Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff besteht, der also nicht Kohlenoxyd, sondern eine polymerische Modification davon ist.

2. *Zweifach-oxalsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{C}^2$. Es schlägt sich in kleinen Krystallkörnern nieder und ist in Wasser sehr schwer löslich. Es enthält 16,73 Proc. oder 2 Atome Wasser, wovon das eine Krystallwasser ist.

Oxalsaures Kali-Ammoniak. Es entsteht, wenn man das zweifach-oxalsaure Kali mit Ammoniak sättigt. Es bildet in der Luft unveränderliche Krystalle, und ist leichter löslich als das einfache Salz.

Borsaures Ammoniak. Die Borsäure hat zum Ammoniak eine sehr geringe Verwandtschaft. Löst man Borsäure in kau-

stischem Ammoniak auf, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und wird das Ammoniak mit der Säure fast gesättigt, so schiesst, ungeachtet des Ueberschusses an Alkali, beim Erkalten an

1. *zweifach-borsaures Ammoniak* in durchsichtigen prismatischen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern. Dieses Salz reagirt alkalisch, schmeckt bitter, löst sich in ungefähr 8 Th. Wasser auf, und beim Abdampfen verliert diese Auflösung Ammoniak. Dieses Salz entspricht der Verbindungsstufe mit anderen Basen, worin die Säure 12mal den Sauerstoff der Base enthält. Es hält 30 Proc. oder 8 Atome Wasser, wovon 6 Krystallwasser sind, 1 At. mit dem Ammoniak, und 1 At. als Basis mit der Hälfte der Borsäure verbunden ist $= \dot{N}\dot{H}^4\ddot{B}^2 + \dot{H}\ddot{B}^2$.

2. *Neutrales borsaures Ammoniak*, $\dot{N}\dot{H}^4\ddot{B} + \dot{H}\ddot{B}$, wird eben so, wie das vorhergehende, erhalten, wenn man einen grossen Ueberschuss von Ammoniak in der Flüssigkeit lässt; es schiesst in unklaren, rhombischen Octaëdern an, verwittert in der Luft und bedarf ungefähr 12 Th. Wasser zur Auflösung. Es enthält 27 Proc. oder 4 Atome Wasser, wovon 2 Krystallwasser sind.

3. *Halb-basisches borsaures Ammoniak*, $(3\dot{N}\dot{H}^4 + \ddot{B}^2) + (2\dot{H}\ddot{B}) + \dot{H}$, erhält man durch Auflösen des vorigen in sehr concentrirtem, warmen Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe und Krystallisiren beim Erkalten. Es enthält $22\frac{1}{4}$ Proc. oder 6 Atome Wasser. Man erhält dieses Salz auch, wenn krystallisirte Borsäure in Ammoniakgas gebracht und darin so lange gelassen wird, als sie von dem Gas verschluckt. 100 Th. Borsäure nehmen dabei um 21 Th. an Gewicht zu. Es scheint demnach das basischeste der borsauren Ammoniaksalze zu sein, welches gebildet werden kann. Uebrigens ist es klar, dass, wenn man diese verschiedenen Verbindungsgrade darzustellen sucht, man meistens die anderen eingemengt erhält.

Kieselsaures Ammoniak scheint nicht zu bestehen.

Essigsaures Ammoniak, $\dot{N}\dot{H}^4\bar{A}$. Man erhält es am leichtesten in fester Gestalt, wenn man trockenes essigsaures Kali oder essigsauren Kalk mit gleichen Theilen gepulvertem Salmiak zusammenmengt und destillirt. Das Chlorkalium oder das Chlorcalcium bleibt in der Retorte zurück und das essigsaure Ammoniak geht in fester Gestalt in die Vorlage über.

Wenn man eine gewöhnliche, selbst etwas concentrirte Essigsäure mit kaustischem Ammoniak sättigt, so erhält man eine Lösung jenes Salzes im Wasser, die sich nicht gut concentriren lässt, weil das Salz theils mit dem Wasser zugleich verfliegt, und theils Ammoniak verliert. Die verdunstende Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen Geruch. Löst man das trockene Salz in einer verschlossenen Flasche in heissem Wasser bis zur vollen Sättigung auf, und lässt es sodann langsam abkühlen, so krystallisirt es in langen nadelförmigen Krystallen, die an der Luft schnell feucht werden. Es hat einen scharfen Geschmack, beinahe wie Salpeter mit etwas Zucker. Das trockne Salz erfordert zum Sublimiren etwas mehr als Siedehitze. Es wird in der Medicin benutzt, und die Auflösung desselben in Wasser ist seit langer Zeit unter der Benennung *Spiritus Mindereri* bekannt. Diese Lösung kann nicht lange aufbewahrt werden, weil die Säure zerlegt und kohlensaures Ammoniak gebildet wird.

Weinsaures Ammoniak. 1. *Das neutrale*, $\dot{N}H^4\bar{T}$, ist in kaltem Wasser löslicher als in kochendem, verwittert in der Luft, und wird dadurch sauer. Nach Dulk enthält es 2 Atome Wasser, wovon das eine Krystallwasser ist. 2. *Zweifach-weinsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\bar{T}^2$. Es gleicht dem Kalisalz und ist sehr schwer löslich. Nach Dulk krystallisirt es in Schuppen, die nur das zur Basis gehörende Atom Wasser enthalten, eine Angabe, die der Bestätigung zu bedürfen scheint.

Weinsaures Kali-Ammoniak, $\dot{N}H^4\bar{T} + \dot{K}\bar{T}$. Man erhält es, wenn man Weinstein mit Ammoniak sättigt. Es ist in Wasser leicht löslich und verwittert in der Luft. Das krystallisirte Salz enthält, nach Dulk, 2 At. Wasser, wovon das eine Krystallwasser ist und beim Verwittern weggeht.

Zweifach-weinsaures Kali mit *borsaurem Ammoniak* giebt eine saure gummiartige Verbindung.

Brenzweinsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4{}_p\bar{T}$, schiesst in blättrigen Krystallen an.

Citronensaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\bar{C}$, ist im Wasser leichtlöslich und schiesst erst in Krystallen an, wenn die Lösung Honigdicke erlangt hat.

Aepfelsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\bar{M}$, bildet ein neutrales, zer-

fliessendes und ein *saures* Salz, das in der Luft unveränderlich und in Alkohol unauflöslich ist.

Ameisensaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\bar{F}$, erhält man durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak. Die Auflösung lässt sich zur Trockne abdampfen, jedoch verfliegt dabei etwas Salz. Es ist ohne Zersetzung sublimirbar.

Bernsteinsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\bar{S}$, ist als festes Salz in neutralem Zustande unbekannt. Das Salz, das nach dem Abdampfen der neutralen Auflösung anschiesst, ist sauer. Seine Krystalle sind in der Luft unveränderlich. Es lässt sich unverändert sublimiren. Man benutzt dasselbe bei chemischen Analysen zur Abscheidung des Eisenoxyds von anderen Metalloxyden; es ist aber dabei zu erinnern, dass bei Anwendung des krystallisirten Salzes seine Auflösung neutralisirt werden muss, weil man sonst ein bernsteinsaures Eisenoxyd erhält, das sich beim Auswaschen wieder auflöst. In der Medicin gebraucht man eine Auflösung dieses Salzes, die durch Sättigung von Bernsteinsäure mit Hirschhornsalz (kohlensaurem Ammoniak, welches *Oleum animale Dippelii* enthält) bereitet, und *Liquor cornu cervi succinatus* genannt wird. Der hohe Preis der Bernsteinsäure ist Ursache, dass sie bisweilen aus Weinsäure und rectificirtem Bernsteinöl nachgemacht wird. Diese Betrügerei entdeckt man leicht, wenn man der Auflösung einen Tropfen eines aufgelösten Eisenoxydsalzes, und hierauf kaustisches Ammoniak zusetzt. Enthielt die Flüssigkeit Weinsäure, so wird das Eisenoxyd vom Alkali nicht ausgefällt. Auch entdeckt man diese Verfälschung, wenn die Auflösung zur Trockne abgedampft und das Salz erhitzt wird. Das bernsteinsaure Salz verfliegt, mit Hinterlassung eines unbedeutenden kohligen Rückstandes. Die Weinsäure aber schwillt zu einer porösen Kohle auf, und verbreitet dabei den eigenthümlichen Geruch, der beim Verbrennen dieser Säure entsteht.

Cyansaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\dot{C}y$. Ob dieses Salz im neutralen Zustand als solches existirt, ist noch nicht mit Sicherheit ausgemacht. Wöhler entdeckte zuerst die merkwürdige Thatsache, dass durch Vereinigung von wasserhaltiger Cyansäure mit Ammoniak ein organischer Körper, nämlich Harnstoff, gebildet wird. Bereits im II. Bd. pag. 167 wurde angegeben, dass dieser Körper in der That nach der Formel

$C^2N^4H^8O^2$ zusammengesetzt ist, dass er also dieselben Elemente in derselben relativen Atomen-Anzahl wie das cyansaure Ammoniumoxyd enthält. — Behandelt man cyansaures Bleioxyd mit kaustischem Ammoniak, oder cyansaures Silberoxyd mit einer Salmiaklösung, so findet man aus dem Verhalten zu Reagentien, dass die abfiltrirte Flüssigkeit wirkliches cyansaures Ammoniak enthält. Lässt man sie aber verdunsten, so erhält man nicht dieses Salz, sondern krystallisirten Harnstoff. Wenn man das Gas der wasserhaltigen Cyansäure mit Ammoniakgas zusammentreten lässt, so condensiren sie sich unter starker Erhitzung zu einem weissen, krystallinischen Salz, welches die Elemente noch zu Cyansäure und Ammoniak verbunden enthält. In Ammoniakgas erhält es sich unverändert; in der Luft aber verwandelt es sich bald in Harnstoff, indem es dabei beständig Ammoniak ausdunstet. Beim Erhitzen schmilzt es leicht, entwickelt Ammoniak und verwandelt sich dabei in Harnstoff. In Wasser ist es leicht löslich, aber verdunstet oder kocht man diese Auflösung, so verwandelt es sich, unter Entwickelung von Ammoniak, in Harnstoff. In Betreff der Verhältnisse dieses Körpers verweise ich auf die organische Chemie.

Knallsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\dot{C}y$, ist nach E. Davy, in Wasser sehr leicht löslich. Seine syrupdicke Lösung erstarrt zu einer gelben Salzmasse. Es zerfliesst, zersetzt sich aber nicht beim Aufbewahren. Das trockne Salz explodirt mit gelber Flamme durch Stoss oder durch Erhitzen. Nach Wöhler bildet sich bei der Zersetzung von knallsaurem Silberoxyd mit Salmiak kein Harnstoff, sondern viel Cyanammonium.

Selenigsaures Ammoniak. 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4\ddot{S}e$. Dieses Salz erhält man, wenn selenige Säure in einem kleinen Ueberschusse von concentrirtem Ammoniak aufgelöst, und die Flüssigkeit in einem offenen Gefässe an einem warmen Ort stehen gelassen wird, wobei das Salz allmählig krystallisirt. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. 2. *Zweifach-selenigsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{S}e^2$. Es bildet sich, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit verdampft und eine strahlige, krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie verändert sich nicht an der Luft,

3. *Vierfach-selenigsaures Ammoniak* wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure gemischt wird. Man kann es nicht zum Anschiessen bringen; wenn es bis zur Trockne abgedampft wird, so zerfliesst es bald wieder in der Luft.

Wird selenigsaures Ammoniak für sich in einem Destillationsgefässe erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und Wasser, dann fängt das Salz sich so zu zersetzen an, dass der Wasserstoff des Ammoniaks die Säure reducirt; es entwickeln sich darauf Stickgas und Wasser in Menge. Es wird ein wenig vom vierfachen Salze sublimirt und geht mit der Flüssigkeit in die Vorlage über, oder es setzt sich bisweilen in trockener Form im Gewölbe der Retorte ab, und am Boden fliesst geschmolzenes Selen. Die Zersetzung dieses Salzes geschieht mit heftigem Aufbrausen, aber ohne Verpuffung, wenigstens bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich sie zu versuchen Gelegenheit gehabt habe.

Tellursaures Ammoniak. 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4\ddot{T}e$. Mit Ammoniak übergossen, bildet gepulverte Tellursäure ein ähnliches weisses, klebriges Magma, wie mit den anderen Alkalien. Löst man dieses durch Kochen in Ammoniak auf, so trübt sich die Lösung beim Erkalten und setzt das neutrale Salz in weissen Flocken und nicht krystallinischen Körnern ab. Bei Zusatz von Salmiak scheidet sich das noch aufgelöst gebliebene Salz aus, wiewohl nicht vollständig, denn Alkohol bewirkt nachher einen neuen Niederschlag. Nach dem Trocknen ist das Salz weiss, fast erdig, in kaltem Wasser langsam, in kochendem sogleich auflöslich. Dasselbe Salz erhält man in einer körnig krystallinischen Kruste, wenn man zu einer siedendheissen Lösung von neutralem tellursauren Kali Salmiak und etwas kaustisches Ammoniak setzt. 2. *Zweifach-tellursaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{T}e^2$, wird erhalten, wenn eine gesättigte Lösung von zweifach-tellursaurem Natron mit Salmiak vermischt wird. Das gefällte Salz bäckt zu einer klebrigen Masse zusammen; im Wasser ist es schwerlöslich. 3. *Vierfach-tellursaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{T}e^4$, wird auf dieselbe Weise mit dem entsprechenden Natronsalz erhalten. Der Niederschlag ist flockig, bäckt nicht zusammen und vermehrt sich durch Zusatz von Alkohol, womit er auf dem Filtrum

ausgewaschen werden kann. Dieses Salz ist sehr schwerlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es halb, bläht sich auf und giebt Wasser, bleibt aber weiss. Dasselbe Salz bildet sich, wenn man eine Lösung von tellursaurem Ammoniak freiwillig oder bei gelinder Wärme verdunsten lässt.

Tellurigsaures Ammoniak. Ammoniak löst wenig von [a]telluriger Säure auf, dagegen löst es augenblicklich die [b]Säure. In fester Form habe ich diese Verbindung nicht erhalten können. Der weisse, flockige Niederschlag, den Salmiak in einer gesättigten Lösung von telluriger Säure in Ammoniak hervorbringt, ist ein saures Salz. Wird eine Lösung von telluriger Säure in Ammoniak verdunstet, so setzen sich daraus weisse Körner ab, die wasserhaltige tellurige Säure mit einer Spur von Ammoniak sind. *Vierfach-tellurigsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{T}e^4$, erhält man, wenn man wasserhaltige tellurige Säure oder auch Chlortellur mit Hülfe von Wärme in kohlensaurem Ammoniak auflöst und zu dieser noch warmen Auflösung etwas Salmiak setzt. Es entsteht dadurch ein schwerer, körniger, nicht krystallinischer Niederschlag. Nach dem Trocknen giebt er beim Erhitzen Ammoniak, Wasser und tellurige Säure. Das Wasser entspricht 5 Atomen, wovon 4 At. Krystallwasser sind.

Arseniksaures Ammoniak. 1. Das *neutrale*, $2\dot{N}H^4 + \ddot{A}s$, entsteht, wenn eine ziemlich concentrirte Arseniksäure so lange mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Ueberlässt man dann die Auflösung einer freiwilligen Verdampfung, so bilden sich nach einigen Tagen grosse und schöne Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Base ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt, so wie das Natronsalz, alkalisch. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so verwittern sie, verlieren die Hälfte der Base und verwandeln sich in ein saures Salz. Diese Krystalle enthalten 15,33 Procent oder 3 Atome Wasser, und durch Verwittern verlieren sie bloss Ammoniak, aber nicht Wasser. — 2. Man erhält *zweifach-arseniksaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{A}s$, wenn die neutrale Verbindung mit Säure übersättigt wird. Bei einer langsamen, freiwilligen Abdampfung, schiesst es in grossen, regelmässigen Krystallen an, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, und die in der Luft

Luft nicht verändert werden. Sie enthalten im Ganzen 16,93 Proc. oder 3 Atome Wasser. Arseniksaures Ammoniak wird durch die trockene Destillation zersetzt, und giebt Ammoniak, Wasser, Stickgas und reducirtes Arsenik. Das saure Salz giebt zugleich arsenige Säure und kein Ammoniak. *Basisches arseniksaures Ammoniak* ist, so wie das phosphorsaure, in Wasser schwerauflöslich.

Arseniksaures Ammoniak-Natron, $2\dot{N}H^4 + \ddot{A}s + \dot{N}a^2\ddot{A}s + 10\dot{H}$, wird auf gleiche Weise, wie das entsprechende phosphorsaure Salz, gebildet, dessen äussere Charaktere es alle vollkommen besitzt. Beim Abdampfen wird es in zweifach-arseniksaures Natron zersetzt. Es besteht aus 35,04 Th. arseniksaurem Natron, 29,51 Th. arseniksaurem Ammoniak, und 35,45 Th. Wasser.

Arsenigsaures Ammoniak entsteht durch Auflösung von arseniger Säure in kaustischem Ammoniak. Es kann nicht durch Abdampfung in fester Form erhalten werden, weil das Ammoniak verfliegt und die arsenige Säure in octaëdrischen Krystallen anschiesst, welche keine Spur von Ammoniak enthalten.

Chromsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{C}r$. Das neutrale krystallisirt in citronengelben, alkalisch reagirenden, sehr leicht löslichen Nadeln, deren Lösung beim Abdampfen leicht braunes Oxyd absetzt, und die sich beim Erhitzen in grünes Oxyd verwandeln. Das *saure* Salz bildet orangegelbe Krystallblättchen.

Vanadinsaures Ammoniak. 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4\ddot{V}$. Dieses Salz ist von allen vanadinsauren Salzen das beachtungswertheste, weil es ein Mittel darbietet, das Vanadium und seine Oxyde in reinem Zustande zu erhalten. Man bereitet es, indem man Stücke von Salmiak in die Auflösung vom neutralen Kali- oder Natron-Salz legt. Das vanadinsaure Ammoniak fängt dann bald an, sich in krystallinischen Körnern oder als ein weisses Pulver abzusetzen. Selbst eine Salmiaklösung schlägt schon einen grossen Theil desselben nieder, aber erst wenn die Flüssigkeit ganz mit Salmiak gesättigt wird, scheidet sich alles vanadinsaure Salz aus. Eine, wiewohl nur sehr kleine Menge bleibt zwar aufgelöst, aber man kann sie mit Alkohol oder mit einem Sulfhydrat und nachherigen Zusatz einer Säure niederschlagen. Das gefällte Ammoniaksalz wird zuerst mit einer Salmiaklösung und nachher, zur Auswaschung des Sal-

miaks, mit Weingeist gewaschen. Nach dem Trocknen bei 20° bis 30° ist das vanadinsaure Ammoniak ein weisses Pulver. Beim Erhitzen wird es citronengelb, indem es etwas Ammoniak verliert. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, welches sich nur langsam damit sättigt; in kochendem Wasser ist es in viel grösserer Menge löslich. In letzterem Falle wird die Auflösung gelb, wiewohl die kalt bereitete farblos ist. Diese Farben-Veränderung tritt auch in einem verschlossenen, fast ganz angefüllten Glase ein, und hängt also nicht von der Bildung von zweifach-saurem Salz ab. Bei der Reinigung des Salzes durch wiederholte Krystallisationen muss man zu dem kochenden Wasser etwas Ammoniak setzen; die Auflösung bleibt dann farblos und beim Erkalten krystallisirt das Salz besser. Das weisse Salz giebt niemals regelmässige Krystalle, sondern bildet stets mehr oder weniger kleine, krystallinische Körner, die zu einer, die innere Seite des Gefässes bedeckenden, zusammenhängenden Kruste vereinigt sind. Der Erfolg bleibt derselbe, das Salz mag durch freiwillige Verdunstung oder durch Abkühlung krystallisiren; auf erstere Weise erhält man öfters eine citronengelbe Kruste. Erhitzt man das trockne vanadinsaure Ammoniak in einem bedeckten Tiegel, so reducirt das Ammoniak die Vanadinsäure, und es bleibt nach dem Erkalten ein schwarzes Oxyd zurück, welches sich aber niemals auf einer bestimmten Oxydationsstufe befindet. Diess hat darin seinen Grund, dass die Hitze eine Portion Ammoniak auszutreiben anfängt, ohne die Säure zu zersetzen, dass sich in dem Tiegel eine Atmosphäre von Ammoniakgas bildet und dass dieses diejenigen Theile der Vanadinsäure zu Suboxyd reducirt, welche den Tiegel berühren und also heisser sind als die innere Masse, in der sich nur ein vanadinsaures Vanadinoxyd bildet. Je plötzlicher die Hitze einwirkt, um so mehr Suboxyd bildet sich. In Wasser färbt sich die Masse fast immer grün.

2. *Zweifach-vanadinsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{V}^2$. Beim Erkalten seiner Auflösung setzt sich dieses Salz in sehr kleinen, dunkel orangerothen Krystallen ab. Beim freiwilligen Verdunsten bildet es grössere regelmässigere und durchsichtige Krystalle von intensiverer Orangefarbe, als die anderen zweifach-vanadinsauren Alkalien. Von Alkohol wird es vollständig als ein citronengelbes Pulver niedergeschlagen.

3. *Uebersaures vanadinsaures Ammoniak.* Vermischt man eine Auflösung des vorhergehenden Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft zuerst bei 30° bis 40°, bis das Gemisch farblos geworden ist, und alsdann bei gewöhnlicher Lufttemperatur, so bildet sich ein brauner krystallinischer Absatz, der unter dem Microscop aus kleinen cubischen Körnern zu bestehen scheint. Diess ist ein Gemenge von übersaurem Salz mit einem basischen Vanadinchlorid; letzteres bildet sich darum, weil es unmöglich ist, gerade die erforderliche Menge von Chlorwasserstoffsäure zu treffen.

Die vanadinsauren Ammoniaksalze bilden in Vermischung mit Galläpfelinfusion eine schwarze Flüssigkeit, welche man als die vortrefflichste Dinte zum Schreiben gebrauchen kann. Die Menge des Salzes, die zu einer vollkommenen Schwärze der Dinte nöthig ist, ist so gering, dass sie nicht in Betracht kommen kann, wenn das Vanadium allgemeiner verbreitet sein wird. Die mit dieser Dinte gemachte Schrift ist vollkommen schwarz. Säuren färben dieselbe blau, nehmen aber nicht die Züge weg, wie es bei der gewöhnlichen, mit Eisensalz bereiteten Dinte der Fall ist. Die Alkalien, in dem Grade von Verdünnung, in dem sie das Papier nicht angreifen, lösen sie nicht auf, und Chlor, welches die schwarze Farbe zerstört, verlöscht jedoch nicht die Schrift, selbst nicht, wenn diese nachher einem Strom von Wasser ausgesetzt wird. Mit einem Worte, wenn auch diese Dinte nicht völlig unauslöschlich ist, so widersteht sie doch kräftig denjenigen Reagentien, welche die mit gewöhnlicher Dinte gemachte Schrift sogleich verschwinden machen; zudem ist sie viel schwärzer, viel flüssiger, denn sie besteht aus einer Auflösung und nicht aus einem in einer Gummilösung vertheilten Niederschlag. Es bliebe nur noch zu wissen übrig, wie sie sich auf die Länge der Zeit erhält.

Vanadinigsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{V}$. Es wird wie das Kalisalz erhalten, es ist aber in einer Flüssigkeit, die freies Ammoniak enthält, so unlöslich, dass es sich vollständig niederschlägt und die Flüssigkeit farblos lässt. Von der Mutterlauge befreit, löst es sich leicht und mit brauner Farbe in reinem Wasser auf. Im luftleeren Raume scheint es sein Ammoniak zu verlieren, denn nachdem es darin getrocknet worden, ist es nicht mehr im Wasser löslich.

Molybdänsaures Ammoniak. 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4\ddot{M}o$, wird erhalten, wenn eine kochendheiss gesättigte Auflösung des Salzes mit concentrirtem kaustischen Ammoniak versetzt wird, so dass sie stark nach Ammoniak riecht, worauf man sie erkalten lässt. Es schiesst in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an, und hat einen stechenden Salz- und hintennach Metallgeschmack. 2. *Zweifach-molybdänsaures Ammoniak*, $\dot{N}H^4\ddot{M}o^2$, wird erhalten beim Abdampfen der Auflösung des neutralen Salzes bis zum Anschiessen. Das Ammoniak entweicht, und das Salz setzt sich in Gestalt einer schweren Salzkruste ab. Ueberlässt man die Auflösung der freiwilligen Abdampfung, so schiesst es langsam in grossen, schwach blaugrünen, unregelmässigen rhomboëdrischen Krystallen mit gestreiften Flächen an, die sich leicht nach einem mit diesen Streifen parallelen Blätterdurchgang spalten lassen. Das Pulver von diesen Krystallen ist weiss, und die Auflösung farblos. In Wasser ist es schwer auflöslich. Setzt man eine Säure zu seiner Auflösung, so wird ein weisses Pulver niedergeschlagen, welches ein saures Salz mit noch grösserem Säure-Ueberschuss sein wird. Bei der Destillation giebt molybdänsaures Ammoniak Wasser, Ammoniak und Stickgas, und hinterlässt braunes Molybdänoxyd. In offenen Gefässen geglüht, bleibt Molybdänsäure zurück.

Wolframsaures Ammoniak. Das *neutrale*, $\dot{N}H^4\ddot{W}$, ist unbekannt. Das *zweifach-wolframsaure Ammoniak* krystallisirt, unter Abdampfung, theils in kleinen Schuppen, wie Borsäure, theils in Nadeln. Es hat einen metallischen Geschmack, ist in der Luft unveränderlich, und giebt beim Glühen in offner Luft gelbe Wolframsäure; aber ohne Luftzutritt erhitzt, hinterlässt es indigblaues, wolframsaures Wolframoxyd mit Beibehaltung seiner Krystallform.

Antimonsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{S}b$, wird erhalten, wenn die wasserhaltige Säure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es wird durch Abdampfen zersetzt, und setzt saures antimonsaures Ammoniak als ein weisses Pulver ab, welches das Lackmuspapier röthet, und bei der Destillation, mit Hinterlassung der Säure, Ammoniak und Wasser giebt.

Antimonigsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\dddot{S}b$, wird durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt, die Base verfliegt, und

man erhält ein weisses Pulver, welches saures antimonigsaures Ammoniak ist.

Antimonoxyd-Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{S}b$, ist ein weisses oder grauliches, körniges Pulver, welches sich bildet, wenn Antimonchlorid mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Ammoniak übergossen wird. Es ist zu einem gewissen Grade in Wasser auflöslich.

Tantalsaures Ammoniak wird erhalten, wenn wasserhaltige Tantalsäure mit kaustischem Ammoniak übergossen wird. Die Verbindung ist unauflöslich, reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier und giebt beim Glühen Ammoniak und Wasser. Das Ammoniak verfliegt, wenn man das Salz länger an der Luft liegen lässt. In kohlensaurem Ammoniak ist die Tantalsäure in geringem Grade auflöslich.

Goldsaures Ammoniak. Siehe Knallgold Th. III. p. 179.

Salpetersaures und *kobaltsaures Ammoniak* bilden ein Doppelsalz, welches entsteht, wenn eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss vermischt und in einer Flasche mit oft wieder erneuter Luft geschüttelt wird, bis dass sich das Oxyd wieder aufgelöst hat. Es wird blau gefällt, wird dann beim Umschütteln grün, und löst sich endlich auf, während sich die Flüssigkeit völlig braun färbt. Sie wird nun bis zu oder unter 0^0 abgekühlt, wobei das Salz in braunen, vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis anschiesst. In offner Luft zersetzt sich dasselbe, wird matt und roth, und es verfliegt Ammoniak. In Wasser wird es theilweise zersetzt, unter Entwickelung von Stickgas und Abscheidung von Kobaltsuperoxyd. Dagegen löst es sich leicht und ohne Zersetzung in verdünntem Ammoniak auf.

Uebermangansaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\dddot{M}n$. Man erhält es aus übermangansaurem Silberoxyd, indem man dasselbe mit 1 Atomgewicht Chlorammonium und Wasser zusammenreibt. Es krystallisirt wie das Kalisalz, enthält kein Krystallwasser, und wird beim Erhitzen leicht zersetzt.

D. Schwefelsalze von Ammonium.

Die elektronegativen Schwefelmetalle verbinden sich sowohl mit Schwefelammonium als mit Ammoniak. Sie geben also, gleich wie die Salzbilder, zwei Klassen von Salzen, von

welchen die eine *Schwefelsalze von Ammonium*, und die andere *Schwefelsalze von Ammoniak* genannt werden kann. Die letzteren sind wenig untersucht. Man erhält sie nur bei absolutem Ausschluss von Wasser oder Wasserstoff; zum Beispiel, wenn fein zertheilte, von Feuchtigkeit wohl befreite Schwefelmetalle dem Ammoniakgas ausgesetzt werden, welches dann von ihnen mehr oder weniger absorbirt wird. Eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn Schwefelkohlenstoff Ammoniakgas absorbirt. Da indessen diese verschiedenen Verbindungszustände bis jetzt so wenig Aufmerksamkeit erregt haben, so werde ich sie im Folgenden nicht trennen, sondern sie zusammen beschreiben, da wo eine von der letzteren Verbindungsart bekannt ist.

Ammonium - Sulfhydrat (Hydrothionammoniak, Schwefelwasserstoffammoniak), $\dot{N}H^4\dot{H}$. Diese Verbindung kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten werden. Wenn man gleiche Maasse von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas mit einander mischt, so condensiren sie sich gänzlich und das Salz setzt sich, nach Thénard's Angabe, auf den Wänden des Gefässes in Form von dünnen, durchsichtigen, farblosen Blättchen ab, welche, wenn man die Flasche zupfropft und bei Seite setzt, oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur anderen sublimiren, je nachdem das Glas von ungleich warmen Luftzügen berührt wird. In der Luft zieht dieser Körper augenblicklich Feuchtigkeit an und wird gelb, indem er sich in Zweifach-Schwefelammonium umändert. Auf dem nassen Wege bereitet man diese Verbindung gewöhnlich zur chemischen Anwendung, nach den nämlichen Vorschriften, die ich bei Kalium-Sulfhydrat gegeben habe. Es ist ein vorzüglich gutes Reagens und wird bei chemischen Analysen viel angewendet, wobei man aber darauf sehen muss, dass es mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt sei, und dass es nicht dadurch, dass man es zu lange in halb gefüllten oder schlecht verstopften Gläsern aufbewahrt, in unterschwefligsaures Ammoniak übergehe. Sobald es Schwefel abzusetzen angefangen hat, ist es als Reagens ganz untauglich. Dass es aber eine gelbe Farbe von etwas eingemengtem Zweifach-Schwefelammonium hat, dessen Bildung beinahe unmöglich verhindert werden kann, ist von keinem schädlichen Einfluss. Es wird auch in der Medicin gebraucht.

Ammonium-Sulfocarbonat, $\dot{N}H^4\ddot{C}$. Es wird, nach Zeise, am besten erhalten, wenn 10 Maass fast wasserfreier Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt und mit 1 Maass Schwefelkohlenstoff in einer Flasche versetzt wird, die davon ganz angefüllt, luftdicht verschlossen, und, nachdem das Gemisch eine braungelbe Farbe angenommen hat, eine Stunde lang in mit Eis gemengtes Wasser gesetzt werden muss, wobei sich dieses Salz theils in federartigen Krystallen, theils als ein gelbes krystallinisches Pulver abscheidet, das sich zum Theil oben in der Flüssigkeit ansammelt. Die letztere wird durch Leinen abgeseiht, das Salz einige Mal mit concentrirtem Alkohol und dann mit Aether gewaschen, worauf es stark zwischen Papier ausgepresst und in einem wohl verschlossenen und vollgefüllten Glasgefässe aufbewahrt wird. Kommt dieses Salz mit der Luft in Berührung, so geht seine gelbe Farbe, durch Einwirkung des Wassers in der Luft, das es anzieht, in Roth über, wesshalb es Zeise, zur Unterscheidung von dem folgenden, welches zugleich damit gebildet wird, rothwerdendes Salz nannte. Es ist flüchtig, so dass es in offener Luft völlig verdunstet. Eine Auflösung von 1 Th. dieses Salzes in 8 Th. Wasser ist roth, und wird beim Verdünnen erst braun und dann gelb. In verschlossenen und damit angefüllten Gefässen erhält sich die Auflösung unverändert, in offenen setzt sie ein graues Pulver ab. In trockner Form kann das Salz unverändert sublimirt werden, selbst wenn man es mit wasserfreiem kohlensauren Kali vermischt. — Man erhält dieses Salz mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, wenn flüssiges kaustisches Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff vermischt und in einer vollgefüllten Flasche einige Zeit lang + 30° ausgesetzt wird; die Vereinigung geht aber langsam vor sich.

Schwefelkohlenstoff-Ammoniak. Das Ammoniak verbindet sich mit dem Schwefelkohlenstoff, wenn man diesen mit trockenem Ammoniakgas in Berührung bringt. Die Verbindung geschieht sehr langsam und bildet eine strohgelbe, feste Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigt, und in dem Gefässe, worin sie bereitet worden, sich unverändert sublimiren lässt. Kommt sie mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung, so färbt sie sich sogleich pomeranzengelb, und nach einer Weile citronengelb. Die pomeranzengelbe Farbe gehört

dem vorhergehenden Salze an, welches sich, durch Oxydirung des Kohlenstoffs auf Kosten des Wassers, bildet.

Ammonium - Sulfocyanhydrat, $\dot{N}H^4 + \dot{H}\dot{C}y$, wird nach **Zeise**, erhalten, wenn 100 Maass Alkohol bei + 10° mit Ammoniakgas gesättigt, dann wieder mit 40 bis 50 Maass Alkohol vermischt und hierzu 16 Maass Schwefelkohlenstoff gesetzt werden, wobei sich Ammonium - Sulfocarbonat absetzt; nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird die Flüssigkeit durch ein Filtrum von Leinen in eine andere Flasche geseiht, die damit völlig angefüllt werden muss. Sie wird wohl verschlossen und so 10 Stunden lang bei + 15° gelassen, dann zu + 8° abgekühlt und endlich in Eis gestellt. Nach Verlauf von 24 Stunden ist die Krystallisation fast beendigt; jedoch setzt sich noch in den folgenden 24 Stunden etwas ab. Das Salz schiesst in langen, glänzenden, citronengelben Krystallen an. Die Tiefe in der Farbe ist mitunter verschieden, ohne dass eine sichtbare Verschiedenheit der Zusammensetzung zu bemerken ist. Die Krystalle werden zuerst mit kleinen Portionen eiskalten Alkohols, und hierauf mit Aether abgewaschen, und im luftleeren Raume getrocknet. Dieses Salz kann in trockner Form aufbewahrt werden, zersetzt sich aber leicht, wenn es Feuchtigkeit enthält. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es ist leicht im Wasser, schwerer im Alkohol, zumal in kaltem, wenig in Aether und gar nicht in Steinöl auflöslich. Die concentrirte Auflösung in Wasser ist gelb, die verdünnte farblos. Es reagirt weder alkalisch, noch sauer, und kann nicht bis zu + 50° erhitzt werden, ohne auf die Weise zersetzt zu werden, wie ich im Allgemeinen von diesen Salzen anführte. In vollen und verschlossenen Gefässen kann die Auflösung aufbewahrt werden. Dieses Salz ist nicht flüchtig, es wird bei der Destillation zersetzt, giebt Ammonium - Sulfocarbonat, Cyanammonium und einen gelben ölartigen Körper. In der Retorte bleibt eine Masse zurück, die durch gelindes Glühen nicht verändert wird, und die nach dem Erkalten gelb ist. Diese Substanz ist eine sehr merkwürdige Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff, und weder in Wasser, Alkohol, noch Schwefelkohlenstoff auflöslich. Beim Erhitzen in offener Luft brennt sie sehr schwierig, unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas. Sie wird nicht von Chlor-

wasserstoffsäure angegriffen, und nur sehr langsam von concentrirter Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie, und scheint sich darin bei gewöhnlicher Temperatur aufzulösen. Eine verdünnte Auflösung von kaustischem Kali greift sie, selbst beim Kochen, nicht an, aber bei gelinder Hitze mit krystallisirtem Kalihydrat zusammengeschmolzen, erhält man eine Masse, deren Auflösung in Wasser Schwefelcyankalium enthält. Bei Weissglühhitze in Destillationsgefässen sublimirt sich ein Theil dieser Substanz unverändert, und ein anderer wird zersetzt *).

Ammonium-Sulfarseniat. 1. *Neutrales*, $2\overset{\prime}{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, trocknet es zu einer zähen und klebrigen, gelben Masse ein, die nicht hart wird und nicht ohne Zersetzung völlig ausgetrocknet werden kann. In einem Destillationsgefässe erhitzt, schmilzt sie zuerst, giebt etwas Wasser, und hierauf destillirt eine gelbe Flüssigkeit über, welche Zweifach-Schwefelammonium enthält, und es bleibt arseniges Sulfid zurück, und sublimirt zuletzt ohne Rückstand. 2. *Halb-basisches*, $3\overset{\prime}{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4 + \overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$, erhält man am vortheilhaftesten, wenn das neutrale Salz mit Ammonium-Sulfhydrat vermischt, gelinde erwärmt, mit heissem Alkohol vermischt und damit umgeschüttelt wird. Beim Erkalten der Auflösung schiesst das Salz in prismatischen, farblosen Krystallen an, welche mit Alkohol abgewaschen und ausgepresst, sich ziemlich gut in der Luft erhalten, gewöhnlich aber oberflächlich gelb werden. Bei der Destillation werden sie wie das neutrale Salz zersetzt. Wird eine Auflösung dieses oder des neutralen Salzes in einem Destillationsgefässe gekocht, so geht Schwefelammonium über und die Flüssigkeit wird intensiv brandgelb. Beim Erkalten setzt sie ein gelbes Pulver ab, welches in der Zusammensetzung dem mit Arseniksulfid übersättigten Kaliumsalz entspricht. 3. *Zweifaches Salz*, $\overset{\prime}{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$, bleibt im Alkohol aufgelöst, wenn das neutrale Salz damit gefällt wird. — Wird ein Gemenge von geschmolzenem neutralen Kaliumsalz und Salmiak sublimirt, so erhält man Wasser und Ammoniak, so wie ein gelbes Sublimat, welches ein Gemenge von Salmiak mit übersättigtem unlöslichen Schwefelammonium-Salz ist.

*) Diese Substanz scheint Schwefelcyan zu sein. (Th. II. p. 231). W.

Arseniksulfid wird von concentrirtem kaustischen Ammoniak aufgelöst, von verdünntem wird es aber, mit Zurücklassung von Schwefel, zersetzt. Auch das concentrirte Ammoniak hinterlässt etwas Schwefel unaufgelöst. Ueberhaupt hinterlässt das Sulfid etwas Schwefel unaufgelöst, selbst wenn er von Sulfhydraten aufgenommen wird. Dieser Schwefel kann indess im letzteren Falle aus diesen gefällt sein, indem sie durch Einwirkung der Luft theilweise zersetzt wurden, dem man unmöglich zuvorkommen kann.

Lässt man Arseniksulfid in Ammoniakgas, so wird dieses absorbirt und die Masse in ein Salz verwandelt. Dieses Salz ist *Sulfarseniat von Ammoniak.* Seine Farbe ist schwachgelblich. Es löst sich in Wasser auf, und die Auflösung setzt nach einer Weile einen starken, gelben Niederschlag ab. In der Luft zersetzt es sich und es verfliegt Ammoniak, so dass nach einigen Stunden nur Arseniksulfid zurückbleibt.

Ammonium - Natrium - Sulfarseniat. Dieses basische Salz wird erhalten, wenn beide Salze vermischt, die Auflösung mit warmen Alkohol versetzt und umgeschüttelt wird. Beim Erkalten schiessen auf den Seiten des Glases kleine vierseitige Tafeln an. Es wird noch leichter erhalten, wenn eine Auflösung von einfach-basischem Natriumsalz in sehr wenig kaltem Wasser aufgelöst, und dieser Auflösung Salmiak in richtiger Menge zugesetzt wird. Der freiwilligen Abdampfung überlassen, setzt die Flüssigkeit klare, farblose, oder schwach gelbliche Krystalle ab, die sechsseitige Prismen mit 2 breiteren Flächen und gerade angesetzten Endflächen sind, wodurch, wenn die breiteren Flächen die übrigen an Breite sehr übertreffen, vierseitige Tafeln entstehen. Die Krystalle erhalten sich unverändert an der Luft. In der Destillation geben sie Schwefelammonium und etwas Wasser, und hinterlassen Natriumsulfarseniat. Im Wasser sind sie viel leichter auflöslich, als das Natriumsalz für sich. — Die beiden neutralen Salze, mit einander vermischt, trocknen zu einer gelben Masse ein, welche nichts Ausgezeichnetes hat, woran man sie für ein Doppelsalz erkennen könnte.

Ammonium - Sulfarsenit, $2\dot{N}H^4 + \dddot{A}s$, entsteht, sowohl wenn arseniges Sulfid in Ammonium - Sulfhydrat, als wenn es in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Bei der freiwilligen Abdampfung zersetzt es sich und hinterlässt ein braunes Pulver,

welches ein Gemenge von Arseniksulfid mit einer niedrigeren Schwefelungsstufe ist. Wird eine Auflösung in kaustischem Ammoniak der freiwilligen Verdampfung überlassen, so wird die übrig bleibende Masse brandgelb. Arseniges Sulfid wird im Kochen von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. — Wird die Auflösung des neutralen Salzes in Wasser mit Alkohol vermischt, so erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken braun wird. Wird aber die Auflösung zuvor mit Ammonium-Sulfhydrat im Ueberschuss versetzt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die nach und nach klar wird, während sich weisse, leichte, federartige Krystalle absetzen, welche das basische Salz sind. Auf das Filtrum genommen und mit Alkohol gewaschen, sind sie weiss, werden aber an der Luft gelb, unter Aushauchung von Schwefelammonium, und lassen endlich arseniges Sulfid zurück. Alles dieses, nach dem Abdampfen zurückbleibende Sulfid hält Schwefelammonium und entwickelt beim Vermischen mit Kali Ammoniak.

Geschlämmtes und wieder getrocknetes arseniges Sulfid, in Ammoniakgas gebracht, absorbirt etwas vom Gase, ohne sein Ansehen zu verändern. Wasser zieht dann eine geringe Portion arsenigsaures Ammoniak und Ammonium-Sulfarseniat aus. In freier Luft entweicht das Ammoniak wieder sehr schnell.

Ammonium-Hyposulfarsenit bildet sich, wenn eine sehr concentrirte Auflösung von neutralem Sulfarsenit in einer verschlossenen Flasche lange stehen gelassen wird, wobei es sich auf die innere Seite des Glases in kleinen Körnern absetzt, welche sich zu einer dunkelbraunen Rinde, ohne Zeichen von Krystallisation, vereinigen. In der Destillation giebt es Ammoniak und hinterlässt Realgar. Es absorbirt Ammoniakgas und wird dabei heller, verliert es aber wieder in der Luft.

Ammonium-Sulfotellurit, basisches, $3\,\dot{N}H^4 + \ddot{T}e$. Es entsteht durch Zersetzung des entsprechenden Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoff. Seine Auflösung muss im leeren Raume über kaustischem Kali abgedampft werden. Das Salz krystallisirt in hellgelben Prismen. Es verflüchtigt sich eine kleine Menge der Base; wenn aber der Raum damit gesättigt ist, verliert die Auflösung nur Wasser.

Ammonium-Sulfomolybdat, $\dot{N}H^4\dddot{M}o$. Man erhält es am besten durch Zersetzung des neutralen Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoffgas. Es kann auch erhalten werden durch Auflösung von Molybdänsäure in Ammonium-Sulfhydrat, aber dabei bildet sich freies Ammoniak, welches durch Abdampfung weggeschafft werden muss. Man erhält es auch, wenn frisch gefälltes Molybdänsulfid mit Ammonium-Sulfhydrat übergossen wird, auf welche Weise man es aber nicht mit Molybdänsulfid gesättigt erhält. In fester Form wird dieses Salz am besten so erhalten, dass eine einigermaassen concentrirte Auflösung mit Alkohol vermischt wird, wobei es als ein zinnoberrothes Pulver gefällt wird. Geschieht die Vermischung warm, so schiesst das Salz beim Erkalten in zinnoberrothen Schuppen an. In der Luft wird es nach dem Abtropfen des Alkohols dunkelbraun. Ueberlässt man die wässrige Auflösung der freiwilligen Verdampfung, so entstehen an dem Rande der Flüssigkeit Krystalle, welche grünes Licht reflectiren, aber der grösste Theil trocknet in der Mitte zu einer schwarzgrauen, glänzenden, nicht krystallinischen Masse ein, die sich ziemlich leicht im Wasser auflöst und grössten Theils mit Molybdänsulfid übersättigtes Salz ist. Sowohl das neutrale als das übersättigte Salz sind in Alkohol sehr schwer auflöslich.

Ammonium-Hypersulfomolybdat, $\dot{N}H^4\ddddot{M}o$, entsteht, wenn Molybdänübersulfid noch nass mit Ammonium-Sulfhydrat übergossen wird, wobei es zu einem gelben Pulver zusammenfällt, das beim Trocknen dunkelroth wird, wahrscheinlich durch Verlust eines Antheils Schwefelbase. Diese Verbindung bildet sich noch leichter, wenn das Sulfhydrat zuvor mit etwas kaustischem Ammoniak vermischt wird; es ist in der alkalischen Flüssigkeit unauflöslich, färbt das Waschwasser gelb und löst sich in kochendem Wasser auf.

Ammonium-Sulfowolframiat, $\dot{N}H^4\dddot{W}$. Die beste Methode, dieses Salz darzustellen, besteht darin, dass man eine gesättigte Lösung des entsprechenden Sauerstoffsalzes durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Schwefelsalz setzt sich dabei allmählig in hellrothen Krystallen ab, die im Aeussern dem Kaliumsalz gleichen. Dieses Salz verknistert stark beim Erhitzen, giebt ein wenig Wasser und Schwefelammonium, und lässt graues glänzendes Wolframsulfuret zurück, welches

die Form der verknisterten Krystallstücke behält. In reinem Wasser ist es viel löslicher, als in einem salzhaltigen. Die Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten nur wenig zersetzt, und giebt mit salpetersaurem Ammoniak kein Doppelsalz.

Die Flüssigkeit, woraus während der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs das Ammoniumsalz krystallisirt ist, giebt beim freiwilligen Verdunsten ein in gelben, vierseitigen Tafeln krystallisirtes isomerisches Salz, welches vollkommen der entsprechenden Modification beim Kaliumsalz gleicht. Beim Erhitzen verhält es sich vollkommen wie die andere Modification.

V. Salze von Barium.

Diese Salze zeichnen sich durch einen salzigen und zugleich bitteren, unangenehmen Geschmack aus. Sie sind dadurch charakterisirt, dass sie mit Schwefelsäure oder deren Salzen einen weissen, in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vollkommen unauflöslichen Niederschlag geben. Mehrere Bariumsalze sind giftig.

A. Haloïdsalze von Barium.

Chlorbarium (salzsaure Baryterde), $BaCl$. Man bereitet es aus schwefelsaurer Baryterde, indem man diese zuerst durch Glühen mit Kohlenpulver in Schwefelbarium, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali in kohlensaure Baryterde verwandelt. Das Schwefelbarium oder die kohlensaure Baryterde wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung durchgeseiht, bis zur trocknen Masse abgedampft und im offnen Feuer stark geglüht, wodurch die beigemengten fremdartigen Salze, die meistens Eisensalze sind, zerstört werden. Darauf löst man das Salz wieder auf und lässt es krystallisiren. Nach der Angabe von Bucholz erhält man auch Chlorbarium, wenn man geschlämmten Schwerspath mit der halben Gewichtsmenge geglühten Chlorcalciums schmilzt, die geschmolzene Masse pulvert, mit kochendem Wasser übergiesst und schnell durchseiht, wobei der Gyps unaufgelöst bleibt, das Chlorbarium aber durchgeht; bleiben sie aber so lange beisammen, dass der Gyps Krystallwasser anzieht, so zerlegen sie einander. Nach Duflos bereitet man das Chlorbarium folgendermaassen: Man glüht ein inniges Gemenge von 15 Th. feingeriebenem Schwerspath,

9 Th. Chlorcalcium und 3½ Th. Kohlenpulver so lange in einem Tiegel, als sich noch Kohlenoxydgas entwickelt. Die Masse wird hierauf mit einem eisernen Löffel ausgeschöpft und neues Gemenge in den Tiegel gefüllt. Die erkaltete Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgekocht, wobei Kohle und Schwefelcalcium ungelöst bleiben, und Chlorbarium sich auflöst, welches man durch wiederholte Krystallisationen reinigt.

Das Chlorbarium bildet tafelförmige Krystalle, hat einen scharfen, unangenehmen Geschmack, verändert sich nicht in der Luft, und verliert beim Brennen sein Krystallwasser, verändert sich aber übrigens nicht. Das krystallisirte Salz enthält 14,75 Proc. oder 2 At. Krystallwasser. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 32,62 Th. wasserfreies Chlorbarium auf, und für jeden Grad darüber 0,2711 Th. Von dem krystallisirten lösen 100 Th. Wasser bei + 15° 43,5 Theile auf, und beim Kochpunkte der gesättigten Auflösung, der bei 105°,5 fällt, 78 Th. In mit Chlorwasserstoffsäure vermischtem Wasser ist es weniger auflöslich, und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unauflöslich, und kann dadurch aus seiner Auflösung in Wasser in bedeutender Menge niedergeschlagen werden. Es löst sich in Spiritus, aber wasserfreier Alkohol nimmt davon nur $\frac{1}{400}$ seines Gewichts auf. — Wird kaustische Baryterde in Chlorwasserstoffgas gebracht, so wird die Erde glühend und scheint zu brennen, indem sich das Chlor der Säure mit Barium und ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Erde zu Wasser verbindet, welches sich auf der inneren Seite des Glasgefässes, worin der Versuch geschieht, condensirt.

Brombarium, Ba Br. Es bildet kleine, warzenförmige, milchweisse Krystallgruppen, ganz verschieden von der Krystallisation des Chlorbariums. In Wasser ist es sehr löslich; nach Hünefeld löst es sich auch in concentrirtem Alkohol, wodurch es sich vom Chlorür trennen lässt.

Jodbarium, Ba J. Es ist ein im Wasser sehr leichtlösliches Salz, welches in kleinen, an der Luft gelinde feucht werdenden Nadeln anschiesst. Der offnen Luft ausgesetzt, verfliegt ein Theil Jod, es bildet sich kohlensaure Baryterde und ein braunes Bariumjodid, das sich dann mit brauner Farbe in Wasser auflöst. Diese Veränderung geht noch schneller beim gelinden Glühen des Salzes in offner Luft vor sich; in verschlossenen Gefässen bleibt es unverändert. Baryterde er-

hitzt sich zum Glühen in Jodwasserstoffgas, unter Bildung von Jodbarium und Wasser.

Fluorbarium, BaF, erhält man am besten, wenn frisch gefällte und wohl ausgewaschene, noch feuchte kohlensaure Baryterde mit Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss digerirt wird, wobei die Kohlensäure entwickelt wird und Fluorbarium als ein weisses Pulver zurückbleibt. Die Säure behält davon einen geringen Theil aufgelöst, der sich während des Abdampfens mit geringen Zeichen von Krystallisation absetzt. Es ist in gewissem Grade in Wasser löslich, so dass es sich beim Auswaschen beständig vermindert. Wird das Waschwasser abgedampft, so setzt sich das Fluorbarium in einer feinkörnigen Rinde auf dem Boden des Gefässes und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Im Glühen wird das Fluorbarium nicht zersetzt, und es bildet weder ein saures, noch ein basisches Salz. Wenn sich trocknes Fluorbarium beim Uebergiessen mit Fluorwasserstoffsäure erhitzt, so beweist diess die Gegenwart von Kieselsäure, die dann von der Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Fluorbarium wird von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Chlorbarium und *Fluorbarium* bilden zusammen ein schwerlösliches Doppelsalz, welches entsteht, wenn Fluornatrium oder Fluorkalium mit Chlorbarium vermischt, oder wenn Fluorbarium von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann durch kaustisches Ammoniak gefällt wird. Dieses Doppelsalz ist im Wasser viel auflöslicher als Fluorbarium für sich. Es setzt sich beim Abdampfen der Auflösung in körnigen Krystallen ab. Vom Wasser wird es in einem gewissen Grade zersetzt, so dass, wenn es lange auf dem Filter gewaschen wird, die Auflösung vorwaltendes Chlorbarium, und das auf dem Filter bleibende vorwaltendes Fluorbarium enthält. Das Barium ist darin zwischen Chlor und Fluor gleich vertheilt.

Borfluorbarium, $BaF + BF^3$, wird erhalten durch Auflösung von kohlensaurer Baryterde in verdünnter Borfluorwasserstoffsäure, so lange als jene noch ohne Rückstand aufgenommen wird. Setzt man mehr zu, so wird das gebildete Salz wieder zersetzt in Fluorbarium und Borsäure. Beim Abdampfen der Auflösung schiesst zuerst etwas Borsäure an, womit gewöhnlich die Borfluorwasserstoffsäure verunreinigt ist, und, nachdem die Auflösung dünne Syrupsconsistenz erlangt

hat, schiesst das Salz an. Durch Abkühlung bildet es lange Nadeln, aber bei fortgesetzter Abdampfung auf einer warmen Stelle, bildet es platte, rechtwinklige, vierseitige Prismen, an welchen nicht selten die breiteren Flächen dieselbe treppenförmige Bildung zeigen, wie die Krystalle von Kochsalz. Das Salz reagirt sauer, schmeckt aber nicht sauer, sondern schmeckt wie die Bariumsalze; bei $+40^0$ verwittert es auf der Oberfläche und wird undurchsichtig, in feuchter Luft zerfliesst es. Im Wasser ist es ohne Trübung auflöslich. Von Alkohol wird es zersetzt, welcher ein saures Salz auflöst und eine weisse, pulverförmige Verbindung von noch nicht untersuchter Zusammensetzung zurücklässt. Im Glühen wird es zersetzt, giebt zuerst liquide Fluorborsäure, hierauf Fluorborgas und hinterlässt Fluorbarium. Das krystallisirte Salz enthält 10,34 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff doppelt so viel beträgt, als zur Verwandelung des Bariums in Baryterde erforderlich ist.

Kieselfluorbarium, $3BaF + 2SiF^3$, erhält man am besten durch Vermischen einer Auflösung von Chlorbarium mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Auflösung trübt sich nicht sogleich, aber nach einer Weile schlägt sich das Kieselfluorbarium in Gestalt kleiner, microscopischer Krystalle nieder. Es ist im Wasser so schwerlöslich, dass der ganze Bariumgehalt sich ausscheidet und nur sehr wenig in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt, die nicht die Auflöslichkeit des Salzes in bemerkbarem Grade vermehrt. Werden die Flüssigkeiten kochendheiss mit einander vermischt, so setzt sich das Salz bei langsamer Abkühlung in etwas grösseren, aber immer nur microscopischen Krystallen ab. Sie bilden Prismen mit sehr langer Zuspitzung. Durch Kochen mit Wasser wird ein sehr geringer Theil dieses Salzes aufgelöst, das sich beim freiwilligen Verdampfen der erhaltenen Auflösung in feinen Nadeln absetzt. Es enthält kein Krystallwasser und wird im Glühen leicht zersetzt, unter Bildung von Fluorkieselgas und Fluorbarium.

Cyanbarium, Ba·Cy, erhält man am leichtesten durch Glühen von Cyaneisenbarium in einer Retorte, wobei das Cyaneisen zersetzt wird, das Cyanbarium aber sich erhält. Auch erhält man es durch Sättigung von Cyanwasserstoffsäure mit Baryterde. Es ist im Wasser schwerlöslich, reagirt alkalisch, und die Auflösung setzt auf der Oberfläche ein Häutchen

Häutchen ab, in Folge der Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft.

Schwefelcyanbarium, $\dot{Ba}\ddot{C}y$, entsteht durch Erhitzen von Cyaneisenbarium mit Schwefel. Es ist im Wasser leicht auflöslich, bildet glänzende, nadelförmige Krystalle und wird an der Luft etwas feucht.

B. Sauerstoffsalze von Barium.

Schwefelsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{S}$. Sie kommt im Mineralreich häufig und sehr ausgezeichnet krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen *Schwerspath* genannt. Künstlich dargestellt, bildet sie gewöhnlich ein weisses Pulver. Die natürliche hat ein spec. Gewicht von 4 bis 4,47. Sie ist im Wasser, selbst wenn es freie Säure enthält, unauflöslich; sie löst sich aber in kochender concentrirter Schwefelsäure auf, woraus sie beim Erkalten in Nadeln anschiesst. Durch Verdünnung mit Wasser wird sie aus dieser Auflösung vollkommen niedergeschlagen. Die schwefelsaure Baryterde schmilzt in strenger Weissglühhitze zu einem weissen Email, und, mit Kohle geglüht, wird sie in Schwefelbarium verwandelt. Kohlensaure Alkalien zersetzen sie nur unvollständig, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege. Bei chemischen Untersuchungen bedient man sich oft der Bariumsalze, um Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen. Dabei findet oft der Umstand statt, dass die gefällte schwefelsaure Baryterde nicht niedersinkt, und dass sie mit durch das Filtrum läuft, wenn man sie abzufiltriren versucht. Diess ereignet sich vorzüglich, wenn die Fällung in neutralen Flüssigkeiten von einer gewissen Concentration geschieht, und es findet nicht statt, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt oder wenn sie sauer ist, und auch nicht, wenn sie sehr stark concentrirt ist. Die Gegenwart eines Natronsalzes trägt in hohem Grade zu diesem Uebelstande bei. Hat die schwefelsaure Baryterde einmal diesen Zustand angenommen, so hilft weder der Zusatz von Säure, noch die Abdampfung der Masse zur Trockenheit und Wiederauflösung derselben etwas. Die Säure coagulirt wohl das Gemenge, sobald aber der Niederschlag ausgewaschen werden soll, so geht er wieder durch das Papier.

Schwefelsaure Natron-Baryterde. Nach Berthier erhält man dieses Doppelsalz, wenn man die beiden einfachen

Salze nach ihren Atomgewichten mit einander vermischt und bei Weissglühhitze zusammenschmilzt. Die Masse schmilzt zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer undurchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Nach demselben erhält man eine analoge Verbindung; wenn man schwefelsaure Baryterde mit kohlensaurem Natron, oder kohlensaure Baryterde mit schwefelsaurem Natron zu gleichen Atomgewichten zusammenschmilzt. Diese Verbindungen bilden undurchsichtige, perlmutterglänzende, steinharte Massen von wenig krystallinischem Bruch.

Unterschwefelsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{S}$. Die Bereitungsart dieses Salzes ist bereits im Bd. II. pag. 24 angegeben worden. Lässt man seine Auflösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt es, nach Heeren, in schiefen, 4seitigen Prismen mit 4flächiger Zuspitzung, welche 19,48 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser enthalten. Diese Krystalle verwittern in der Luft, indem sie die Hälfte ihres Wassers verlieren, ohne aber dabei zu zerfallen. Lässt man dagegen dieses Salz durch Abkühlung krystallisiren, so bildet es fast rechtwinklige 4seitige Säulen, die sich in der Luft nicht verändern und in 1,1 Th. kochendem und 4,04 Th. Wasser von + 15° auflösen. Sie enthalten 10,79 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser. Beim Erhitzen verknistert dieses Salz, giebt Wasser und schweflige Säure und hinterlässt 0,701 seines Gewichtes schwefelsaure Baryterde. — Bei der Darstellung dieses Salzes muss man oft grosse Mengen von Baryterdehydrat anwenden, um das schwefelsaure Manganoxydul zu zersetzen, welches durch Oxydation der schwefligen Säure auf Kosten von Manganoxydhydrat, das dem Braunstein beigemengt war, gebildet wird. Da dieses durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure zersetzt wird, so muss man den Braunstein schlämmen, dann mit concentrirter Salpetersäure digeriren, und ihn nun, ehe man ihn zur Sättigung der schwefligen Säure anwendet, auswaschen, auf welche Art man auf weniger kostbarem Wege die Einmengung von Schwefelsäure in dem unterschwefelsauren Mangansalze los wird.

Schwefligsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{S}$, ist geschmacklos und in Wasser unlöslich, wird aber in einem Ueberschusse von schwefliger Säure aufgelöst und krystallisirt dann bei langsamen Abdampfen.

Unterschwefligsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{S}$, ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz, welches man erhält, wenn eine Auflösung von Schwefelbarium mit schwefliger Säure vermischt, oder wenn man sie allmählig sich an der Luft oxydiren lässt. Das Salz krystallisirt in durchsichtigen Nadeln, die, nach H. Rose, 6,73 oder 1 Atom Wasser enthalten.

Salpetersaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{\dot{N}}$, krystallisirt in Octaëdern, welche kein Krystallwasser enthalten, welche aber beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit decrepitiren und damit gewöhnlich nicht eher aufhören, als bis sie ganz zu Pulver zerfallen sind. Das Salz ist in der Luft unveränderlich. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 5 Th., bei + 15° 8 Th., bei + 49° 17 Th., bei + 56° 29,6 Th. dieses Salzes auf. Die durch Kochen bei + 101°,6 gesättigte Auflösung enthält 35,9 Th. salpetersaure Baryterde. Mit Salpetersäure vermischtes Wasser löst bedeutend weniger von diesem Salz auf, so dass eine neutrale Auflösung, aus welcher nichts mehr krystallisiren will, auf's Neue Krystalle absetzt, wenn sie mit Salpetersäure vermischt wird. In Salpetersäure ist das Salz so vollkommen unauflöslich, dass Salpetersäure kohlensaure Baryterde nicht auflöst, wenn sie nicht mit vielem Wasser verdünnt ist. In Alkohol ist es unauflöslich. Beim Glühen in einer Porzellanretorte giebt es reine Baryterde. Beim Glühen im Platintiegel giebt es eine mit Platinoxyd sehr verunreinigte Baryterde.

Salpetrigsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{\dot{N}}$, bildet, nach Mitscherlich, luftbeständige Krystalle.

Phosphorsaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}^2\ddot{\dot{P}}$. Um dieses Salz zu erhalten, tropft man eine Lösung von phosphorsaurem Natron in eine Lösung von Chlorbarium, die dabei nicht vollständig ausgefällt werden darf. Tropft man umgekehrt Chlorbarium in phosphorsaures Natron, so wird dieses sauer und es schlägt sich ein basisches Salz nieder. Das so erhaltene neutrale Salz ist in Wasser nicht ganz unlöslich und wird beim Auswaschen in geringer Menge aufgelöst. Nach Bischof sind 20500 Th. Wasser nöthig, um 1 Th. davon aufzulösen. Dagegen ist es in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure leicht löslich, indem es dadurch in ein leicht lösliches saures Salz verwandelt wird. Dabei ist zu bemerken, dass es sich in diesen Säuren um so richtiger

auflöst, je verdünnter sie sind, weil überhaupt die Bariumsalze aus ihren Auflösungen in Wasser durch Säuren gefällt werden, so dass z. B. Salpetersäure von der Stärke von gewöhnlichem Scheidewasser das Salz zwar zersetzt und die Phosphorsäure auflöst, aber den grössten Theil der gebildeten salpetersauren Baryterde ungelöst lässt. Wird sie dagegen mit ihrem 10fachen Gewicht Wasser vermischt, so können 100 Th. Säure von ursprünglich 1,27 spec. Gewicht 50 Th. phosphorsaure Baryterde auflösen. Auch von Essigsäure wird dieses Salz etwas aufgelöst, indessen lösen 400 Th. Essigsäure von 1,032 spec. Gewicht nur 1 Th. Salz auf. Schwefelsäure scheidet daraus reine Phosphorsäure ab.

Wird eine Lösung von neutralem [a]phosphorsauren Natron oder von freier [a]Phosphorsäure mit Chlorbarium vermischt, so wird, nach Graham, neutrale [a]phosphorsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{P}$, in Gestalt eines flockigen, halb gelatinösen Niederschlags gefällt, der zu einer klaren, durchsichtigen Masse eintrocknet. Er ist in kochendem Wasser ganz unlöslich; wird er aber lange damit gekocht, so fängt er an, sich allmählig aufzulösen, allein alsdann enthält die Lösung [c]Biphosphat und fällt die Silbersalze gelb.

2. *Zweifach-phosphorsaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{P}$. Digerirt man eine Auflösung von Phosphorsäure mit neutraler phosphorsaurer Baryterde, so wird diese aufgelöst, und wenn man diese Lösung dann abdampft, so schiesst das Salz in weissen Krystallen an, die herausgenommen und auf Löschpapier getrocknet werden. Die nicht krystallisirte Mutterlauge, die gewöhnlich Syrupsdicke hat, ist beinahe barytfreie Phosphorsäure. Dieses Salz ist an der Luft unveränderlich, schmeckt schwach sauer und zugleich stark nach Barytsalzen, röthet das Lackmuspapier und wird vom Wasser zerlegt, welches die überschüssige Säure nebst einem kleinen Antheile Baryterde auszieht und neutrale phosphorsaure Baryterde zurücklässt. Bei höherer Temperatur schmilzt es, schäumt auf, und hinterlässt eine schwammige Masse, die dem gebrannten Alaun ähnlich ist. Es verliert dabei 11 Proc. oder 2 Atome Wasser.

3. *Saure phosphorsaure Baryterde*, $\dot{Ba}^3\ddot{P}^2$. Wird die saure Lösung des vorhergehenden Salzes in Phosphorsäure, ehe sie zum Krystallisiren hingestellt wird, mit Alkohol versetzt, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der,

nach dem Aussüssen mit Alkohol, ein eigenes saures Salz bildet, worin die Säure mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Basis als im vorhergehenden verbunden ist. Es bildet nach dem Auswaschen ein weisses, leichtes Pulver, bläht sich im Feuer auf, doch weniger, als das vorige, und hinterlässt eine graue, schwammige Masse. Es enthält eine noch nicht bestimmte Menge Wasser.

4. *Basische phosphorsaure Baryterde*, $\dot{Ba}^5 \ddot{P}^2$, entsteht, wenn eins der vorhergehenden Salze mit Ammoniak zerlegt wird. Sie bildet ein weisses Pulver, welches aus der Luft keine Kohlensäure anzieht. Der Sauerstoff der Säure ist darin zu dem der Basis wie 2 : 1.

Fällt man Chlorbarium mit einer Lösung von basischem phosphorsauren Natron, so erhält man, nach Graham, einen weissen Niederschlag, der $\dot{Ba}^3 \ddot{P}$ ist.

Phosphorsaure und salpetersaure Baryterde bilden ein Doppelsalz, welches durch Vermischung der Auflösungen von salpetersaurer Baryterde und phosphorsaurem Ammoniak erhalten wird. Es schlägt sich als eine gelatinöse Masse nieder, die sehr schwierig auszuwaschen ist und ausgepresst werden muss. Im Kochen wird es zersetzt und giebt, sich auflösende, salpetersaure Baryterde und unaufgelöst bleibende phosphorsaure Baryterde.

Phosphorigsaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}^2 \ddot{P}$, entsteht durch Vermischen von Chlorbarium mit phosphorsaurem Alkali. Die Flüssigkeit trübt sich nicht sogleich, setzt aber nach Verlauf von einem oder zwei Tagen auf der inneren Fläche des Glases eine halb krystallinische Kruste ab, welche in trockner Luft fatiscirt. Dieses Salz enthält 7,94 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser. Im Glühen wird es in neutrale phosphorsaure Baryterde verwandelt. 2. *Zweifach*, $\dot{Ba}\,\ddot{P}$, wird durch Auflösung des vorigen Salzes in phosphoriger Säure und Abdampfung bei gelinder Wärme erhalten; es bildet eine syrupartige, schwierig krystallisirende Masse. Wird eine Auflösung des krystallisirten Salzes erhitzt, so wird es auf die Weise zersetzt, dass ein Theil neutrales Salz in blättrigen, perlmutterglänzenden Krystallen gefällt wird und ein saures Salz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Unterphosphorigsaure Baryterde, $\dot{Ba}\dot{P}$, erhält man, wenn Phosphor mit Baryterdehydrat gekocht, oder, wenn Phosphorbarium mit Wasser digerirt und die Auflösung dann filtrirt wird. Nach H. Rose krystallisirt das Salz leicht in grossen, perlmutterglänzenden und sehr biegsamen Prismen, die völlig luftbeständig sind. Sie enthalten 14,43 Proc. Wasser. Im luftleeren Raume eingetrocknet, behält das Salz ungefähr 22 Proc. Wasser zurück, welches nicht abdunstet und dabei das Salz nicht feucht macht. In einem Destillationsgefässe erhitzt, giebt das trockne Salz kein Wasser, sondern nur Phosphorwasserstoffgas, und hinterlässt phosphorsaure Baryterde.

Ueberchlorsaure Baryterde, $\dot{Ba}\dddot{Cl}$, krystallisirt beim Abdampfen in langen Prismen, die in der Luft zerfliessen. Sie ist auch in concentrirtem Alkohol löslich.

Chlorsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{Cl}$. Man erhält dieses Salz, wenn Chlorsäure (aus chlorsaurem Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten) mit Baryterdehydrat gesättigt und die Auflösung zur Krystallisation abgedampft wird. Das Salz schiesst in prismatischen Krystallen an, ist in 4 Th. kaltem und in noch weniger kochendem Wasser auflöslich. Es enthält 6 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. — Chenevix, welcher zuerst dieses Salz darstellte, leitete Chlorgas in ein Gemenge von Wasser und Baryterdehydrat. Da Chlorbarium und chlorsaure Baryterde gleiche Auflöslichkeit haben, und folglich nicht durch Krystallisation von einander getrennt werden konnten, so kochte er das Gemenge mit phosphorsaurem Silberoxyd und (weil dieses ein basisches Salz ist) mit Essigsäure, wodurch er das Chlorbarium in Chlorsilber und phosphorsaure Baryterde, die sich beide niederschlugen, zersetzt erhielt. Als Vauquelin einmal diesen Versuch wiederholte, und das Gemenge in einem Platintiegel kochte, explodirte die Masse mit einer fürchterlichen Gewalt, wodurch der Tiegel ganz zerstört, aber glücklicherweise sonst kein anderer Schade angerichtet wurde. Vermuthlich hatte die gefällte, breiige Masse auf dem Boden des Tiegels einzutrocknen angefangen und explodirte durch die Einwirkung des trocknen essigsauren Salzes auf das chlorsaure; denn eine Explosion in dem flüssigen ist nicht denkbar.

Bromsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{\dot{B}}r$, bildet kleine nadelförmige Krystalle, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich.

Jodsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{\dot{I}}$, ist ein schwerlösliches weisses Pulver, welches durch Auflösung von Jod in Barytwasser erhalten, und nach dem Eintrocknen mehlig, wie kohlensaurer Kalk, wird. Es enthält Krystallwasser, schmilzt nicht auf glühenden Kohlen, phosphorescirt aber etwas und verpufft nur unvollkommen, weil es nicht schmilzt. Es giebt in der Destillation Sauerstoffgas und Jod, und hinterlässt Baryterde.

Kohlensaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}\ddot{C}$, findet sich im Mineralreich und ist von den Mineralogen Witherit genannt worden. So wie sie durch Fällung mit kohlensauren Alkalien erhalten wird, bildet sie ein weisses Pulver, welches in geringem Grade in Wasser auflöslich ist, wovon es 4300 Th. kaltes und 2300 Th. kochendes braucht. Sie löst sich dagegen nicht in einer stark salzhaltigen Flüssigkeit auf. Sie verliert selbst in der stärksten Hitze ihre Kohlensäure nicht. Man wendet die kohlensaure Baryterde oft bei der Analyse Alkali enthaltender Mineralien an, und sie muss zu diesem Endzwecke aus salpetersaurer Baryterde bereitet worden sein, welche mehrere Male umkrystallisirt worden ist, und welche hierauf mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wird. Wenn man aus einer Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausgefällt hat, und man die zurückbleibenden Salze frei von Baryterde haben will, so wird das Salz zur Trockne abgedampft und mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen, welche die Salze, unter Bildung von kohlensaurer Baryterde, auflöst, welche vom ersten Augenblick unaufgelöst ist und es bleibt. 2. *Zweifach*, $\dot{Ba}\ddot{C}^2$, wird durch Auflösen des neutralen Salzes in Wasser mit Hülfe von Kohlensäure erhalten. Sie kann nicht in fester Form erhalten werden. 3. *Anderthalb*, $\dot{Ba}^2\ddot{C}^3$, entsteht, wenn ein Baryterdesalz mit dem entsprechenden Kali- oder Natronsalz gefällt wird. Sie ist in Wasser viel auflöslicher, als die neutrale, und verliert im Glühen $\frac{1}{3}$ ihrer Kohlensäure.

Kohlensaure Baryterde und Chlornatrium, kohlensaure Baryterde und Chlorbarium, so wie auch kohlensaure Baryterde und schwefelsaures Natron, zu gleichen Atomgewichten mit

einander gemengt, schmelzen, nach Berthier, leicht zusammen, und geben nach dem Erstarren weisse, durchscheinende Massen, die splitterigen Bruch und Spuren von Krystallisation zeigen.

Oxalsaure Baryterde. Das neutrale Salz, $\dot{Ba}\dddot{C}$, wird durch neutrale oxalsaure Salze gefällt und ist fast ganz unauflöslich in Wasser. Das saure entsteht, wenn ersteres in Oxalsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Die Krystalle werden durch Kochen mit Wasser zersetzt, welches neutrales Salz abscheidet und eine Auflösung des sauren Salzes in freier Säure bildet.

Borsaure Baryterde ist ein weisses, in Wasser sehr schwer auflösliches Pulver, welches in der Glühhitze zu einem Glas schmilzt. Aus der Auflösung fällt Kohlensäure kohlensaure Baryterde.

Kieselsaure Baryterde ist nicht hinreichend untersucht. Die Verbindungen der Kieselsäure mit dieser Erde schmelzen schwierig und werden beim Erkalten undurchsichtig. Enthält das zusammengeschmolzene Gemisch mehr als $\frac{2}{3}$ Baryterde, so wird es durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Essigsaure Baryterde, $\dot{Ba}\bar{A}$, krystallisirt in Prismen, welche in der Luft verwittern, ihre Form aber behalten. Sie enthalten 6,6 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. Nach Mitscherlich krystallisirt dieses Salz unter $+ 15^0$ mit 17,5 Proc. oder 3 At. Krystallwasser. Die Krystalle sehen wie essigsaures Bleioxyd aus und verwittern in trockner Luft. Die essigsaure Baryterde ist in 1,75 Th. kaltem und 1,03 Th. kochendem Wasser löslich. 100 Th. kalten Alkohols lösen 1 Th., und 100 Th. kochenden $1\frac{1}{2}$ Th. davon auf.

Weinsaure Baryterde, $\dot{Ba}\bar{T}$, ist in Wasser schwerlöslich; überschüssige Säure macht das Salz löslicher. Es enthält, nach Dulk, 1 Atom Krystallwasser.

Weinsaure Kali-Baryterde, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Ba}\bar{T}$, entsteht, wenn saures weinsaures Kali im Kochen mit kohlensaurer Baryterde gesättigt wird. Das Salz bildet, nach Dulk, ein schwerlösliches Pulver, und enthält 2 Atome Krystallwasser.

Weinsaure Natron-Baryterde, $\dot{Na}\bar{T} + \dot{Ba}\bar{T}$, entsteht durch Fällung von aufgelöstem weinsauren Kali-Natron mit

Chlorbarium. Das gefällte Doppelsalz ist in Wasser sehr schwerlöslich und enthält, nach Dulk, 2 Atome Krystallwasser.

Brenzweinsaure Baryterde, $\dot{Ba}_P\bar{T}$, ist in Wasser schwerlöslich, und setzt sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Pulverform ab. Nach Gruner enthält dieses Salz 12 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser, und kann nach dem Auflösen in siedendem Wasser und Abdampfen in glänzenden, verwitternden Nadeln erhalten werden. *Zweifach-brenzweinsaure Baryterde*, $\dot{Ba}_P\bar{T}^2$. Wird kohlensaure Baryterde in der Säure aufgelöst, so setzt sich, wenn die Säure gesättigt zu werden anfängt, neutrales Salz ab. In der Lösung ist ein saures Salz enthalten, welches nach dem Abdampfen eine gelbliche, glänzende, nicht krystallinische Masse bildet. Alkohol zieht die Säure aus und hinterlässt neutrales Salz.

Brenzweinsaure Kali-Baryterde, $\dot{K}_P\bar{T} + \dot{Ba}_P\bar{T}$, wird erhalten durch Sättigen des vorhergehenden Salzes mit Kali. Nach dem Abdampfen krystallisirt das Doppelsalz; es ist leicht löslich und enthält 2 Atome Krystallwasser, die es nicht bei $+ 125^0$ verliert.

Brenzweinsaure Natron-Baryterde, $\dot{Na}_P\bar{T} + \dot{Ba}_P\bar{T}$, krystallisirt in durchsichtigen Prismen.

Citronensaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}\bar{C}$, entsteht, wenn eine Lösung von neutralem citronensauren Natron in eine Lösung von Chlorbarium getropft wird. Enthalten die vermischten Salze überschüssige Säure, so enthält auch der Niederschlag einen Ueberschuss an Citronensäure, der sich mit Barytwasser wegnehmen lässt. Das Salz ist ein weisses Pulver, welches 12 Proc. oder 2 Atome Wasser enthält, wovon es das eine noch unter $+ 100^0$, das andere aber erst bei oder einige Grade über 100^0 verliert.

2. *Saure citronensaure Baryterde* wird in zwei Sättigungsgraden erhalten. *a*) $\dot{Ba}^4\bar{C}^5$, worin die Säure 5mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält, entsteht, wenn essigsaure Baryterde mit Citronensäure vermischt wird, so lange bis sich der Niederschlag nicht mehr auflösen will, worauf man abdampft. Man erhält es auch, wenn Citronensäure mit mehr citronensaurer Baryterde, als sie auflösen kann, digerirt, die Masse alsdann mit kochendem Wasser verdünnt, einige Augenblicke gekocht, filtrirt und abgedampft wird. Das Salz

krystallisirt beim Abdampfen in einer aus feinen Krystallkörnern bestehenden Kruste. Es enthält 5,59 Proc. oder 1 Atom Wasser, welches dasselbe nicht bei + 100° verliert. *b) Zweifach-citronensaure Baryterde*, $\dot{Ba}\bar{C}^2$, wird aus der Mutterlauge erhalten, woraus sich das vorige abgesetzt. Es trocknet zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse ein, die wie Weinstein schmeckt, und ihre Durchsichtigkeit und gummiartige Beschaffenheit nicht bei einer Temperatur verliert, wobei sie gelb zu werden anfängt.

Ein *basisches* Salz scheint die Baryterde mit der Citronensäure nicht zu geben.

Aepfelsaure Baryterde, $\dot{Ba}\bar{M}$, ist löslich und gummiartig, sowohl neutral als mit Ueberschuss an Säure. Das basische Salz ist unauflöslich.

Brenzäpfelsaure Baryterde ist schwer auflöslich. Wird das Kalisalz mit Chlorbarium vermischt, so fällt sie anfangs nieder, löst sich aber dann wieder auf und schiesst an den Seiten des Glases in silberweissen Schuppen an.

Ameisensaure Baryterde, $\dot{Ba}\bar{F}$, schiesst in glänzenden, prismatischen Krystallen an, die in der Wärme verwittern, und ist in 4 Th. kaltem Wasser löslich.

Bernsteinsaure Baryterde, $\dot{Ba}\bar{S}$, ist schwerlöslich.

Cyansaure Baryterde, $\dot{Ba}\dot{C}y$, entsteht, wenn Cyangas in mit Wasser angerührtes Baryterdehydrat geleitet wird, wobei sich zugleich Cyanbarium bildet, das man hierauf durch einen Strom von kohlensaurem Gas zersetzt. Die von der kohlensauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und dann mit Alkohol vermischt, wobei sich die cyansaure Baryterde in kleinen prismatischen Krystallen niederschlägt. Ihre Auflösung zersetzt sich durch Abdampfen in kohlensaure Baryterde und in Ammoniak.

Knallsaure Baryterde, $\dot{Ba}\dot{C}y$. Ihre Bereitungsweise vermittelst des Zinksalzes ist schon bei der Säure im Bd. II. pag. 169 angegeben worden. Es ist genau zu beachten, dass nicht bei der Ausfällung des Zinkoxyds ein Ueberschuss von Baryterde hinzukomme, wodurch Zinkoxyd aufgelöst werden würde. Das Salz krystallisirt aus einer syrupdicken Lösung in Nadeln oder in platten 4seitigen, durchsichtigen und glänzenden Prismen, die in der Luft allmählig gelb werden. Es

reagirt alkalisch, ist in Alkohol löslich und explodirt unter denselben Umständen wie das Kalisalz.

Selensaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{Se}$, ist in Wasser eben so unlöslich wie das schwefelsaure Salz. Von Schwefelsäure wird sie nicht vollständig zersetzt. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird sie in selenigsaure Baryterde verwandelt, welche durch Schwefelsäure zersetzbar ist. In einem raschen Strom von Wasserstoffgas erhitzt, wird sie unter Feuererscheinung in Selenbarium verwandelt.

Selenigsaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}\ddot{Se}$, ist ein im Wasser unauflösliches, weisses Pulver, welches die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers nicht verändert, und welches sowohl in seleniger Säure, als in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, und es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. 2. *Zweifach-selenigsaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{Se}^2$, erhält man, wenn so lange kohlensaure Baryterde in seleniger Säure aufgelöst wird, als ein Aufbrausen entsteht. Wird die Auflösung abgedampft, so schiesst das Salz in runden, bisweilen an der Oberfläche polirten Körnern an, die concentrisch-strahlig zusammengesetzt sind. Befindet sich im Salze nicht der geringste Ueberschuss von Säure, ausser dem im Biseleniit enthaltenen, und wird die Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlassen, so schiesst sie in einer emailweissen, verworrenen, körnigen Salzmasse an, die nur langsam von Wasser wieder aufgenommen wird. Das neutrale Salz wird niedergeschlagen, wenn man die Auflösung mit kaustischem Ammoniak mischt.

Tellursaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}\ddot{Te}$. Man erhält sie durch Fällung eines neutralen tellursauren Salzes mit Chlorbarium. Sie scheidet sich zuerst voluminös ab, sinkt aber bald zu einem weissen, schweren Niederschlag zu Boden, und bildet nach dem Trocknen ein weisses Mehl. Durch diese Eigenschaft unterscheidet sich dieses Salz sowohl von der tellurigsauren, als von der zweifach- und vierfach-tellursauren Baryterde, wovon geringe Einmengungen dieses Zusammenfallen verhindern. In Wasser ist dieses Salz in geringem Grade löslich, so dass es aus einer sehr verdünnten Auflösung nicht gefällt wird. In kochendem Wasser ist es noch

mehr löslich, ohne aber daraus zu krystallisiren. In Salpetersäure ist es leicht löslich und wird davon vollständig zersetzt. Von kaustischem Ammoniak wird es durchaus nicht zersetzt. Es enthält 14,08 Proc. oder 3 At. Wasser, welches erst bei einer Temperatur über + 200° weggeht.

2. *Zweifach-tellursaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{T}e^2$. Es wird durch Fällung von Bariumsalzen mit zweifach-tellursaurem Natron erhalten. Es bildet eine flockige, voluminöse, nicht zusammenfallende Masse, und ist in Wasser viel löslicher als das vorhergehende. Beim Auswaschen wird es zugleich zersetzt in ein in freier Tellursäure gelöstes saureres Salz, und in neutrales, welches auf dem Filtrum eingemengt bleibt. Es enthält 9,63 Proc. oder 3 At. Wasser.

3. *Vierfach-tellursaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{T}e^4$, wird durch das entsprechende Natronsalz aus einem Bariumsalz gefällt. Es ist löslicher und voluminöser als die vorhergehenden. Es ist in Essigsäure löslich. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten aber wieder weiss.

Tellurigsaure Baryterde, $\dot{Ba}\,\ddot{T}e$, oder das neutrale Salz scheidet sich, auf nassem Wege gebildet, als ein voluminöser weisser Niederschlag ab, der in vielem Wasser löslich ist. Bereitet man es auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen von telluriger Säure und kohlensaurer Baryterde, so wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, die Masse schmilzt bei vollem Glühen zu einem gelben Liquidum und wird beim Erstarren weiss und krystallinisch. Kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf, jedoch genug, um alkalisch zu reagiren und sich nachher an der Luft durch Anziehung von Kohlensäure zu trüben. *Vierfach-tellurigsaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{T}e^4$, schmilzt bei kaum sichtbarem Glühen und erstarrt zu einem klaren, farblosen Glas. Auf nassem Wege entsteht es durch Behandlung des neutralen Salzes mit sehr verdünnter Salpetersäure.

Arseniksaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}^2\,\ddot{A}s$, wird erhalten, wenn eine Auflösung von krystallisirtem arseniksauren Natron in eine Auflösung von Chlorbarium getröpfelt wird. Der sich zuerst bildende Niederschlag verschwindet, aber bald schlägt sich die neutrale Verbindung als eine schuppig-krystallinische Masse nieder. Es ist im Wasser sehr schwer

auflöslich, wird aber unter fortgesetztem Waschen merklich aufgelöst, welches davon herrührt, dass das Wasser ein saures Salz auflöst und ein basisches zurücklässt. Es enthält 11,82 Proc. oder 4 Atome Wasser. Wenn man, anstatt das Natronsalz zum Bariumsalze zu setzen, in umgekehrter Ordnung das Gemenge macht, so entsteht in der Auflösung saure arseniksaure Baryterde, und es bildet sich ein Gemenge von basischer und neutraler arseniksaurer Baryterde. 2. *Zweifach-arseniksaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{A}s$, wird erhalten, wenn Arseniksäure mit Baryterde gesättigt wird, bis dass sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Man kann das Salz in Krystallen erhalten, und es ist in Wasser leicht auflöslich.

Wird arseniksaure Baryterde mit ätzendem Ammoniak behandelt, so erhält man *überbasische arseniksaure Baryterde*, $\dot{Ba}^5\ddot{A}^2$, ein in Wasser unlösliches Salz, welches keine Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Arsenigsaure Baryterde ist ein in Wasser unlösliches weisses Pulver.

Chromsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{C}r$, ist ein in Wasser unlösliches, gelbes Pulver, auflöslich in Chromsäure und in Salpetersäure.

Vanadinsaure Baryterde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ba}\ddot{V}$. Im Augenblick ihrer Bildung ist sie gelb und schlägt sich als eine gallertartige Masse nieder. Allmählig fällt sie zusammen und wird weiss. Sie lässt sich nicht ohne Verlust auswaschen, da sie in kaltem Wasser etwas löslich ist; beim Verdunsten setzt sie sich daraus in weissen Krystallkörnern ab. Sie ist bei Glühhitze schmelzbar. 2. *Zweifach*, $\dot{Ba}\ddot{V}^2$. Dieses Salz entsteht, wenn man zweifach-vanadinsaures Kali mit aufgelöstem Chlorbarium vermischt und Alkohol zusetzt. Es schlägt sich als ein gelbes Pulver nieder, welches aus glänzenden Krystallschuppen besteht. In Wasser ist es nicht sehr löslich; beim Verdunsten setzt es sich daraus in kleinen orangegelben Krystallen ab. Von Schwefelsäure wird die vanadinsaure Baryterde nur unvollständig zersetzt; nur durch Schmelzen derselben mit zweifach-schwefelsaurem Kali findet vollständige Zersetzung statt.

Molybdänsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{M}o$, wird in weissen Flocken gefällt, welche bald zu einem weissen Krystallmehl zu-

sammenfallen. Im Glühen wird sie blau, löst sich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auf und schiesst beim Verdunsten der Säuren als krystallinische Rinde an.

Wolframsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{W}$, ist ein in Wasser unlösliches, weisses Pulver.

Antimonsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{S}b$, ist in geringem Grade in Wasser löslich, schlägt sich als eine weisse, nicht krystallinische Masse nieder, die in der Luft nicht verändert und durch Kohlensäure nicht zersetzt wird.

Antimonigsaure Baryterde, $\dot{Ba}\dddot{S}b$, ist in Wasser schwer löslich. Man erhält dieses Salz in Nadeln krystallisirt, wenn eine verdünnte kochendheisse Lösung von antimonigsaurem Kali, in sehr geringen Mengen, z. B. so wie sie durch ein Filtrum tropft, zu einer ebenfalls kochendheissen und nicht concentrirten Lösung von Chlorbarium zugesetzt wird. Das Salz setzt sich in silberglänzenden, platten Nadeln ab, die in der Luft unveränderlich sind. Säuren ziehen die Base aus und lassen die Säure ungelöst zurück.

Tantalsaure Baryterde entsteht, wenn ein Gemisch von Chlorbarium und Ammoniak mit wasserhaltiger Tantalsäure digerirt wird. Weisses, unlösliches Pulver.

Mangansaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{M}n$. Man erhält es durch Glühen von salpetersaurer Baryterde mit Manganoxyd, oder dadurch, dass man in einem schmelzenden Gemische von chlorsaurem Kali und Baryterdehydrat fein geriebenes Mangansuperoxyd auflöst, und das Chlorkalium nachher mit Wasser auszieht. Die mangansaure Baryterde ist ein in Wasser unlösliches, grünes Pulver. Nach Mitscherlich kann man dieses Salz krystallisirt erhalten, wenn eine Lösung von übermangansaurem Kali mit Barytwasser vermischt und in einem damit halb gefüllten und bedeckten Glase stehen gelassen wird, wobei sich nach und nach auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine grüne Krystalle von diesem Salze bilden.

Uebermangansaure Baryterde, $\dot{Ba}\dddot{M}n$, bildet schwarze, nadelförmige Krystalle, die sich in der Luft nicht verändern.

C. Schwefelsalze von Barium.

Barium-Sulfhydrat, $\dot{Ba}\acute{H}$, ist im Wasser sehr leicht auflöslich und schiesst, beim Abdampfen im luftleeren Raume,

in vierseitigen, prismatischen, farblosen Krystallen an. Es ist in Alkohol sehr schwer auflöslich, so dass eine damit vermischte Auflösung zum Krystallisiren gebracht werden kann. Die Krystalle enthalten Krystallwasser. Beim Destilliren verlieren sie dasselbe und werden weiss. Beim anfangenden Glühen verlieren sie auch den Schwefelwasserstoff, und es bleibt eine dunkelgelbe, geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten weiss wird. Sie ist Schwefelbarium. An der Luft verwittert das Salz, indem es sich in unterschwefligsaures und in schwefligsaures verwandelt.

Barium-Sulfocarbonat, $\dot{Ba}\,\ddot{C}$, ist im Wasser schwerauflöslich. Krystallisirtes Schwefelbarium verbindet sich sehr bald mit dem Schwefelkohlenstoff und giebt ein citronengelbes, unkrystallisirtes Salz, welches das innere Glasgefäss überzieht und sich leicht ablöst. Die darüber stehende Flüssigkeit ist brandgelb. Auch das gelbe Salz löst sich im Wasser mit brandgelber Farbe auf. Wird es mit viel Wasser auf einmal übergossen, so bekommt das Wasser eine schwach rothe Farbe, was von der Einwirkung der im Wasser befindlichen Luft herrühren scheint. Die Auflösung nimmt nachher ihre gewöhnliche brandgelbe Farbe an. Wird die Auflösung im luftleeren Raume abgedampft, so hinterlässt sie kleine, blassgelbe, durchsichtige Krystalle. Bringt man auf das trockne Salz einen Wassertropfen, so wird es nach einigen Minuten roth, was beim Trocknen verschwindet, und worauf das Salz blasser gelb zurückbleibt.

Barium-Sulfocyanhydrat, $\dot{Ba} + \dot{\ddot{H}}\dot{Cy}$, wird auf dieselbe Weise, wie das Kaliumsalz erhalten. Wendet man Barytwasser an, so erhält man Kalihydrat. Im luftleeren Raume trocknet es zu einer Salzmasse ein.

Barium-Sulfotellurit, basisches, $\dot{Ba}^3\,\ddot{Te}$. Man erhält es durch Kochen von Schwefelbarium mit tellurigem Sulfid und Abdampfen im leeren Raum. Es krystallisirt in platten, vierseitigen, schief abgestumpften Prismen. Die Krystalle sind gross, durchsichtig und blassgelb. In Wasser lösen sie sich nur langsam auf, und in der Luft erhalten sie sich ziemlich lange.

Barium-Sulfarseniat. 1. *Neutrales*, $\dot{Ba}^2\,\ddot{\ddot{As}}$. Es ist im Wasser in allen Verhältnissen auflöslich, und trocknet zu

einer gesprungenen, citronengelben Masse ein, die sich wieder vollkommen im Wasser auflöst. Trocknet man das Salz bis zum Entweichen allen Wassers ein, so nimmt es sein chemisch gebundenes Wasser wieder aus der Luft an, schwillt dabei etwas auf und zerfällt. 2. *Halb-basisches*, $Ba^{3}\dddot{A}s$, gleicht völlig dem neutralen. Es wird erhalten durch Erhitzen des letzteren in einem Destillationsgefässe bis zum Glühen, wobei sich Schwefel und arseniges Sulfid sublimiren und eine geschmolzene, nach dem Erkalten braun aussehende Masse zurückbleibt, die sich im Wasser leicht mit Hinterlassung einer braunen Substanz auflöst und zu einer nicht krystallinischen, citronengelben Masse eintrocknet. — Man erhält es auch, wenn das neutrale Salz mit einer Auflösung von Schwefelbarium vermischt wird. Als eine solche Auflösung im luftleeren Raume abgedampft wurde, gefror sie. Sie wurde darin bis zur Verdampfung des Eises gelassen, worauf das Salz in Gestalt äusserst feiner, leichter und voluminöser, nicht krystallinischer, durchsichtiger Schuppen erhalten wurde. Wird das neutrale Salz mit Alkohol vermischt, so fällt eine weisse, käsige Masse nieder, die im Wasser leicht auflöslich ist und dasselbe Salz mit chemisch gebundenem Wasser zu sein scheint. 3. *Barium-Bisulfarseniat*, $Ba\dddot{A}s$, erhält man in der Alkohol-Auflösung, welche beim Abdampfen ein gelbes Pulver absetzt und das neutrale Salz zuletzt rein citronengelb zurücklässt, so dass also das Arseniksulfid dabei nicht zersetzt wurde. Das gelbe Pulver ist im Wasser unauflöslich und wird von Säuren mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es scheint ein *Barium-Sesulfarseniat* zu sein.

Barium-Sulfarsenit, $Ba^{2}\ddot{A}s$, bildet eine fast farblose Flüssigkeit, welche zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, die schön rothbraun wird. Es löst sich wieder ohne Farbe völlig im Wasser auf. Alkohol fällt aus dieser Auflösung ein basisches Salz in krystallinischen Flocken. Man erhält es auch, wenn arseniges Sulfid mit Ueberschuss an Schwefelbarium digerirt wird; es ist im Wasser schwer auflöslich, und in offner Luft abgedampft, setzt es weisse Flocken vom basischen Salze, gemengt mit klaren microscopischen Krystallen von schwefelsaurer Baryterde, ab.

Barium-

Barium-Hyposulfarsenit ist ein unauflösliches rothbraunes Pulver.

Barium-Trisulfomolybdat, $\overset{\prime}{Ba}\overset{\prime\prime\prime}{Mo}^3$, wird erhalten, wenn Schwefelbarium mit einem Ueberschuss von reinem Molybdänsulfid gekocht wird. Wird die Auflösung kochendheiss filtrirt und in einem zuvor erwärmten Glasgefässe aufgefangen, so setzt sie beim Erkalten eine Menge kleiner, brandgelber, glänzender Krystalle ab. Werden sie auf Papier genommen, so zerfallen sie zu einem glänzenden, brandgelben Mehl. Gelinde erhitzt, verlieren sie Wasser und werden roth. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure werden sie in der Kälte nicht zersetzt; verdünnte Säure greift sie leichter an. Die Auflösung, woraus sich diese Krystalle abgesetzt haben, giebt beim Abdampfen noch etwas mehr davon und es trocknet die *neutrale* Verbindung, $\overset{\prime\prime\prime}{Ba}\overset{\prime\prime\prime}{Mo}$, zu einer dunkelrothen, durchscheinenden, gesprungenen, nicht im Mindesten krystallinischen Masse ein.

Barium-Hypersulfomolybdat, $\overset{\prime}{Ba}\overset{\prime\prime\prime\prime}{Mo}$, ist im Wasser unauflöslich und fällt beim Vermischen einer Auflösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium nieder. Der Niederschlag hat eine brandgelbe, in's Rothe ziehende Farbe. Er löst sich nicht in kochendem Wasser auf, wird aber durch das Kochen zinnoberroth und setzt sich schwer zu Boden. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird er in diesem Zustande nicht verändert.

Barium-Sulfowolframiat, $\overset{\prime}{Ba}\overset{\prime\prime\prime}{W}$. Es entsteht, wenn man das frisch gefällte Sauerstoffsalz mit Wasser anrührt und Schwefelwasserstoffgas hindurch leitet. Dabei bildet sich eine citronengelbe Auflösung, welche das wenige Salz, welches sie enthält, beim freiwilligen Verdunsten als einen gelben, krystallinischen Ueberzug zurücklässt. Löst man frisch gefälltes Wolframsulfid in kochendheissem Schwefelbarium auf, so erhält man eine gelbe Lösung, die zu einer ganz unkrystallinischen Masse eintrocknet. Wenn sie überschüssiges Sulfid enthält, so giebt sie einen braunen, firnissartigen Rückstand.

VI. Salze von Strontium.

Die Strontiumsalze zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, die Flammen brennender Körper schön roth zu färben. So z. B. brennt die Auflösung eines Strontiumsalzes in Alkohol

mit rother Flamme. Sie werden, gleich den Bariumsalzen, durch Schwefelsäure gefällt, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, dass sie nicht von Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt werden. Sie haben einen scharfen und bitteren Geschmack.

A. Haloïdsalze von Strontium.

Chlorstrontium (salzsaure Strontianerde), $SrCl$, erhält man aus der natürlich vorkommenden schwefelsauren Strontianerde durch einen gleichen Prozess wie das Chlorbarium aus dem Schwerspath. Es schiesst in langen, nadelförmigen Krystallen an, die an der Luft gelinde feucht werden. Die Krystalle enthalten $40\frac{1}{2}$ Proc. oder 6 Atome Krystallwasser, das beim Erhitzen entweicht. Im strengen Feuer schmilzt es zu einem weissen Email. Es löst sich in $\frac{3}{4}$ seines Gewichts kaltem und in allen Quantitäten kochendem Wasser auf. In saurem Wasser ist es weniger auflöslich, und wird desshalb theilweise durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Th. wasserfreiem Alkohol und in 19 Th. kochendem Alkohol auf. Es löst sich in 6 Th. Weingeist von 0,833 auf, und diese Auflösung brennt mit rother Flamme, besonders mit einem Docht von Baumwolle oder etwas Aehnlichem.

Chlorstrontium-Ammoniak, $SrCl + 4NH^3$, ist ein weisses Pulver, und entsteht, wenn wasserfreies Chlorstrontium in Ammoniakgas gebracht wird, wobei das Salz bedeutend aufquillt und um 0,8452 an Gewicht zunimmt.

Bromstrontium, $SrBr$, krystallisirt wie das Chlorstrontium in langen Nadeln, die in der Luft verwittern. Es lässt sich ohne Zersetzung schmelzen, ist in gleichen Theilen oder noch weniger kaltem Wasser, und auch etwas in Alkohol löslich.

Jodstrontium, SrI, ist im Wasser leichtlöslich und krystallisirt. Zur Trockne abgedampft, kann es bei Ausschluss der Luft geschmolzen werden, ohne sich zu verändern. Es fliesst noch vor dem Glühen. In offner Luft entweicht beim Glühen Jod, und das Strontium oxydirt sich zu Strontianerde.

Fluorstrontium (flusssaure Strontianerde) SrF, wird auf gleiche Weise wie das Bariumsalz erhalten. Es ist in sehr geringem Grade im Wasser auflöslich und bildet ein weisses Pulver. Ein Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure löst es

nicht auf, und die Säure trübt sich beim geringsten Zusatz von Strontianwasser.

Borfluorstrontium ist unbekannt.

Kieselfluorstrontium, $3SrF + 2SiF^3$, wird durch Auflösen von kohlensaurer Strontianerde in Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten. Nach dem Abdampfen schiesst es beim Erkalten der Flüssigkeit in grossen Krystallen an, die kurze, vierseitige, nicht völlig rechtwinklige Prismen, mit zweiflächiger Zuspitzung, bilden. Sie enthalten Krystallwasser, welches sie beim gelinden Erhitzen verlieren, indem sie undurchsichtig und milchweiss werden. Das Salz löst sich nicht vollkommen in Wasser auf. Es bedarf zu seiner Auflösung einen gewissen Ueberschuss von Säure, weil sonst ein basisches Salz ungelöst zurückbleibt; jedoch ist dieser ungelöst bleibende Rückstand sehr unbedeutend. Die Auflöslichkeit des Strontiumsalzes, zumal bei einem selbst sehr geringen Säure-Ueberschuss, und dagegen die fast gänzliche Unauflöslichkeit des Bariumsalzes, unter gleichen Umständen, bietet eine leichte Methode dar, nicht allein diese Erden von einander zu unterscheiden, sondern sie auch mit einiger Genauigkeit quantitativ von einander zu trennen.

Cyanstrontium ist nicht untersucht.

Schwefelcyanstrontium schiesst in langen, schmalen, zusammengehäuften Prismen an. Es wird an der Luft feucht.

B. Sauerstoffsalze von Strontium.

Schwefelsaure Strontianerde, SrS, kommt im Mineralreich nicht selten krystallisirt vor. Die durch die Kunst hervorgebrachte ist pulverförmig. Sie löst sich in 3600 Theilen kochendem Wasser auf, und bleibt nach dem Erkalten gelöst. Sie ist in kochender Schwefelsäure auflöslich, und wird daraus durch Wasser gefällt. In starker Hitze schmilzt sie zu einer glasartigen Masse; auf Kohle vor dem Löthrohr wird sie in Schwefelstrontium verwandelt.

Vermischt man gleiche Atomgewichte von schwefelsaurer Strontianerde und kohlensaurem Natron, oder von kohlensaurer Strontianerde mit schwefelsaurem Natron, und schmilzt das Gemenge, so bildet sich, nach Berthier, eine sehr schmelzbare Masse, die nach dem Erkalten hart, undurchsichtig und perlmutterglänzend wird.

Unterschwefelsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{S}}$, bildet grosse, sechsseitige, tafelförmige Krystalle, die 22,5 Proc. oder 4 At. Wasser enthalten. Dieses Salz ist in $1\frac{1}{2}$ Th. siedendem Wasser, und in 4 Th. Wasser von $+16^{0}$ löslich.

Schwefligsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{S}$, ist beinahe unlöslich, geschmacklos, und oxydirt sich an der Luft zu schwefelsaurer Strontianerde.

Unterschwefligsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{S}$, bildet sich, wenn man schweflige Säure zu einer Auflösung von Schwefelstrontium mischt, bis die Flüssigkeit farblos wird. Durch Abdampfung erhält man das Salz in rhomboïdalen, durchsichtigen Krystallen; Alkohol schlägt es in kleinen, seidenglänzenden Nadeln nieder. An der Luft verändert es sich nicht, bei $+50^{0}$ bis 60^{0} verliert es 31 Proc. oder 5 Atome Krystallwasser ohne weitere Zersetzung. Es löst sich in 4 Th. kaltem und in $1\frac{3}{4}$ Th. kochendem Wasser auf.

Salpetersaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{N}}$, krystallisirt in Octaëdern, löst sich in 5 Th. kaltem und in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser auf. Im wasserfreien Alkohol ist sie unlöslich. Sie verändert sich in der Luft nicht, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Beim Erhitzen zerknistert sie und verliert einen Theil mechanisch eingeschlossenes Wasser. Unter gewissen Umständen krystallisirt dieses Salz in einer ganz anderen Form, enthält dann 30 Proc. oder 5 Atome Krystallwasser, und verwittert in der Luft. In höherer Temperatur wird die Säure ausgetrieben, und die Erde bleibt rein zurück. Wenn man von diesem Salze ein wenig auf den Docht eines brennenden Lichtes streicht, so wird die Flamme desselben roth gefärbt.

Salpetrigsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\dot{N}}$, schiesst in luftbeständigen Krystallen an.

Phosphorsaure Strontianerde, $\dot{Sr}^{2}\ddot{\ddot{P}}$, ist im Wasser unlöslich, geschmacklos, wird von den Alkalien nicht zerlegt, schmilzt vor dem Löthrohre zu Email und phosphorescirt dabei. Sie löst sich in einem Ueberschusse von Säure auf.

Phosphorigsaure Strontianerde, $\dot{Sr}^{2}\ddot{\ddot{P}}$. Wird kohlensaure Strontianerde in phosphoriger Säure aufgelöst und die Auflösung abgedampft, so erhält man ein krystallisirtes Salz. Diese Krystalle werden von Wasser zersetzt, besonders von

warmen, es bildet sich ein unauflösliches, wahrscheinlich neutrales Salz, die Flüssigkeit wird sauer und enthält ein saures Salz aufgelöst, welches dann nur schwer zum Krystallisiren zu bringen ist.

Unterphosphorigsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\dot{P}$, bildet sich beim Kochen von Phosphor mit dem Hydrat der Erde. Das Salz ist im Wasser sehr leicht auflöslich und leicht krystallisirt zu erhalten.

Ueberchlorsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{C}}l$, krystallisirt beim Abdampfen in der Wärme in langen Prismen, die in der Luft feucht werden; ist auch in concentrirtem Alkohol löslich.

Chlorsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{C}}l$, wird auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt, und ist ein in der Luft feucht werdendes, in Alkohol leicht lösliches Salz.

Bromsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{B}}r$, krystallisirt in langen, 4seitigen Prismen, verwittert in der Luft, ohne zu zerfallen, und ist in Wasser leichtlöslich.

Jodsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{I}}$, schiesst in kleinen Krystallen an, welche Krystallwasser enthalten. Sie verhält sich übrigens wie das Barytsalz. Sie löst sich in 4 Th. kaltem und $1\frac{1}{3}$ Th. kochendem Wasser auf.

Kohlensaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{C}$, kommt als Mineral vor, und hat als solches den Namen *Strontianit* erhalten. Sie löst sich in 1536 Th. kochendem Wasser; Ueberschuss von Säure löst sie leicht auf, und wenn man sie dann wieder abdampft, setzt sie sich neutral in nadelförmigen Krystallen ab. Sie behält die Kohlensäure im Feuer. Die kohlensaure Strontianerde kommt in einigen Quellwassern aufgelöst vor.

Oxalsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{C}}$, ist ein weisses, geschmackloses Pulver, welches 1920 Th. kochendes Wasser zu seiner Auflösung erfordert. Die Oxalsäure soll mit Strontianerde, nach Thomson, ein basisches, und nach Moretti, ein saures, ziemlich leicht lösliches Salz geben können. Nach Berard aber löst die Oxalsäure sehr wenig vom neutralen Salze auf.

Borsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{B}}^2$, ist im kalten Wasser beinahe unlöslich, und braucht 130 Th. kochendheisses Wasser, um sich aufzulösen. Die Auflösung reagirt alkalisch. Sie schmilzt im Feuer zu einem Glase.

Kieselsaure Strontianerde ist nicht untersucht. 1 Th. Kieselsäure, mit 2 Th. Strontianerde zusammengeschmolzen, wird von Säuren zersetzt.

Essigsaure Strontianerde, $\dot{S}r\bar{A}$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei einer Temperatur von $+15^0$ giebt sie, nach Mitscherlich, Krystalle, welche 4,23 Proc. Wasser enthalten, d. h. 1 Atom auf 2 At. Salz. Die bei einer niedrigeren Temperatur sich bildenden Krystalle enthalten 26 Proc. oder 4 Atome Wasser, und verwittern in der Luft. Das Salz ist in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser löslich.

Weinsaure Strontianerde, $\dot{S}r\bar{T}$, schlägt sich in kleinen, glänzenden Krystallen nieder, die nach Dulk, 4 At. Wasser enthalten. Sie ist in 320 Th. kochendem Wasser löslich.

Weinsaures Strontianerde-Kali, $\dot{K}\bar{T} + \dot{S}r\bar{T}$, entsteht durch Sättigung des sauren Kalisalzes mit Strontianerde, und bildet, nach Dulk, ein höchst schwerlösliches, weisses Pulver, welches ungefähr 7 Proc. oder 2 Atome Wasser enthält.

Weinsaures Strontianerde-Natron, $\dot{N}a\bar{T} + \dot{S}r\bar{T}$, ist, nach demselben, ein gummiartiges, nach allen Verhältnissen in Wasser lösliches Salz.

Brenzweinsaure Strontianerde, $\dot{S}r\,p\bar{T}$, ist ein schwerlösliches Salz, welches in 4seitigen Prismen krystallisirt, die 13,88 Proc. oder 2 At. Wasser enthalten. Ist in Alkohol leichtlöslich. Das *saure*, $\dot{S}r\,p\bar{T}^2$, ist ein gummiartiges Salz.

Citronensaure Strontianerde, $\dot{S}r\bar{C}$, gleicht der weinsauren, schlägt sich aber erst beim Abdampfen nieder.

Aepfelsaure Strontianerde, $\dot{S}r\bar{M}$. Das neutrale Salz ist gummiartig und leicht auflöslich. Ein saures Salz entsteht durch Vermischung der Auflösung des neutralen mit Aepfelsäure. Es ist schwer auflöslich und schlägt sich in Krystallen nieder. In kochendem Wasser ist es viel leichter auflöslich als in kaltem, und schiesst beim Erkalten an.

Bernsteinsaure Strontianerde, $\dot{S}r\bar{S}$, löst sich schwer auf, schiesst aus einer eingekochten Auflösung in kleinen Krystallkörnern an, und erfordert zu ihrer Wiederauflösung weit mehr Wasser, als worin sie vor dem Krystallisiren aufgelöst war.

Knallsaure Strontianerde, $\dot{S}r\dot{C}y$, wird durch Zersetzung

von knallsaurem Zinkoxyd mit Strontianwasser erhalten. Sie krystallisirt nach E. Davy, in kleinen, durchsichtigen Nadeln, die in der Luft nicht unklar werden, und reagirt alkalisch.

Selenigsaure Strontianerde. Das *neutrale* Salz, $\dot{S}r\ddot{S}e$, ist ein unlösliches, weisses Pulver. Das *zweifach-saure* Salz, $\dot{S}r\ddot{S}e^2$, entsteht, wenn kohlensaure Strontianerde so lange von seleniger Säure aufgelöst wird, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Sie setzt sich bei einem allmähligen Abdampfen, in der Form einer email-weissen, wenig oder gar nicht krystallinischen Masse ab und diese lässt sich selbst in kochendem Wasser nur langsam auflösen. Das trockene Salz schmilzt, wenn es erhitzt wird, giebt sein Wasser ab, und schwillt darauf zu einer porösen Masse an, woraus unter fortgesetztem Brennen der Ueberschuss von Säure verjagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

Tellursaure Strontianerde, $\dot{S}r\ddot{T}e$, schlägt sich als eine weisse flockige Masse nieder, die nicht zusammenfällt, sich aber bei Hinzugiessung von mehr Wasser auflöst.

Tellurigsaure Strontianerde, $\dot{S}r\ddot{T}e$, verhält sich wie das Baryterdesalz.

Arseniksaure Strontianerde verhält sich wie die arseniksaure Baryterde.

Arsenigsaure Strontianerde ist in Wasser löslich.

Chromsaure Strontianerde, $\dot{S}r\ddot{C}r$, ist ein blassgelber Niederschlag, auflöslich in überschüssiger Chromsäure.

Vanadinsaure Strontianerde. Das *neutrale* Salz, $\dot{S}r\ddot{V}$, ist löslicher als das Baryterdesalz. Durch doppelte Zersetzung bereitet, schlägt es sich nicht nieder; lässt man aber die Flüssigkeit stehen, so setzt sich das Salz allmählig in kleinen, weissen, in Wasser wenig löslichen Krystallkörnern ab. Das *zweifach-saure* Salz verhält sich wie das entsprechende Baryterdesalz.

Molybdänsaure und *wolframsaure Strontianerde* sind in Wasser unlöslich.

C. Schwefelsalze von Strontium.

Strontium-Sulfhydrat, $\dot{S}r\ddot{H}$, wird sowohl durch Schwefelstrontium als durch Strontianerdehydrat erhalten, wenn sie mittelst Schwefelwasserstoff im Wasser aufgelöst werden; die

Auflösung, im luftleeren Raume abgedampft, schiesst in grossen, streifigen, wie es scheint, vierseitigen Prismen an. Die wohl getrockneten Krystalle halten sich mehrere Tage lang in der Luft. Erhitzt, schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, kommt dann in's Kochen, indem Schwefelwasserstoff und Wasserdämpfe entweichen, und es bleibt, wenn das Kochen aufgehört hat, bloss Schwefelstrontium als ein weisses Pulver zurück.

Strontium - Sulfocarbonat, $\dot{S}r''\dot{C}$, ist im Wasser leichter auflöslich als als Bariumsalz, seine Auflösung weniger dunkel brandgelb und giebt beim Abdampfen im luftleeren Raume eine strahlig krystallinische, blass citronengelbe, wie verwittert aussehende Salzmasse. Befeuchtet, wird es augenblicklich rothbraun, was beim Trocknen wieder verschwindet, indem aber der Fleck blasser gelb wird.

Strontium - Sulfotellurit, *zweifach - basisches*, $\dot{S}r^3\dot{T}e$. Es entsteht durch Kochen der Schwefelbase mit dem Sulfid. Im luftleeren Raum bis zum Syrup abgedampft, giebt es zuerst Zeichen von Krystallisation, und trocknet dann zu einer blassgelben Salzmasse ein, die sich wieder unverändert in Wasser löst, und sich eine Zeit lang unverändert in der Luft erhält.

Strontium - Sulfarseniat, $\dot{S}r^2\dot{A}s$, ist im Wasser leicht auflöslich und verhält sich völlig wie das Bariumsalz. Mit Alkohol vermischt, erhält man entweder einen syrupartigen oder einen weissen pulverigen Niederschlag, und beide sind das basische Salz, mehr oder weniger vollkommen frei vom neutralen. Es ist im Wasser leichtlöslich, und in seinem Verhalten dem neutralen ähnlich.

Strontium - Sulfomolybdat, $\dot{S}r\dot{M}o$, verhält sich völlig wie das Bariumsalz, sowohl in der neutralen als in der übersättigten Verbindung.

Strontium - Hypersulfomolybdat, $\dot{S}r\dot{M}o$, verhält sich wie das Bariumsalz.

Strontium - Sulfowolframiat, $\dot{S}r\dot{W}$. Man erhält es leicht, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch das mit Wasser vermischte Sauerstoffsalz leitet. Die Auflösung ist gelb und giebt citronengelbe, strahlige Krystalle. Mit Ueberschuss an Sulfid bildet es einen dicken, braunen Syrup.

VII. Salze von Calcium.

Die Calciumsalze haben einen bitteren, stechenden Geschmack, ähnlich dem der Bariumsalze. Die Gegenwart des Calciums wird durch Oxalsäure entdeckt, welche, selbst aus sehr verdünnten Auflösungen, oxalsaure Kalkerde niederschlägt. In den mehr concentrirten wird das Calcium durch Schwefelsäure entdeckt, welche Gyps als einen sehr voluminösen Niederschlag abscheidet. In Alkohol auflösliche Calciumsalze färben den Rand der Flamme roth, wie wenn ein Strontiumsalz beigemengt wäre.

A. Haloïdsalze von Calcium.

Chlorcalcium (salzsaurer Kalk), Ca Cl. Es kommt in der Natur im Meerwasser, auch in verschiedenen Quellwassern aufgelöst vor, welche kein kohlensaures Kali oder Natron enthalten. Man erhält es am besten als Rückstand bei der Bereitung des ätzenden Ammoniaks in Apotheken, wenn man den kalkhaltigen Rückstand auflöst und entweder mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, oder ihn so lange der Luft aussetzt, bis der Ueberschuss an Kalkerde durch die Kohlensäure ausgeschieden worden ist. Das, was endlich zurückbleibt, lässt man zur Syrupsdicke abdampfen und dann abkühlen, wobei das Salz in Krystallen anschiesst. Diese Krystalle enthalten 49,12 Proc. oder 6 Atome Krystallwasser. Das Salz schmeckt salzig und bitter, zieht sehr rasch die Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliesst.

Beim Erhitzen verliert es unter Aufschäumen sein Krystallwasser und wird in eine weisse Masse verwandelt. In der Glühhitze schmilzt es. Das geschmolzene Salz leuchtet im Dunkeln und hat daher den Namen Homberg's Phosphor erhalten. Es muss in einer trockenen und wohl verkorkten Flasche aufbewahrt werden. Gepulvert und mit Wasser übergossen, nimmt es sein Krystallwasser wieder an und erregt Wärme; dann löst es sich auf und bringt Kälte hervor. Es wird zur Erzeugung künstlicher Kälte benutzt, und zwar auf die Art und mit der Vorsicht, die ich bei der Lehre von der Wärme angegeben habe. Wegen seiner starken Verwandtschaft zum Wasser, gebraucht man es, um feuchte Gasarten zu trocknen, und um den Alkohol von den letzten Antheilen Wassers

zu befreien; man destillirt 3 Th. Alkohol über 1 Th. geschmolzenes Chlorcalcium, bis 2 Th. von ersterem übergetrieben sind. Endlich wird es auch wegen seiner Verwandtschaft zum Alkohol zu dessen Abscheidung von Aether benutzt, indem man den Aether über Chlorcalcium destillirt. 10 Th. wasserfreier Alkohol lösen, nach Graham, 7 Theile wasserfreies Chlorcalcium bei + 80° auf. Beim Erkalten schiessen rechtwinklige Blätter an, die 59 Proc. Alkohol an der Stelle des Krystallwassers enthalten. Dieser Alkohol-Gehalt entspricht $3\frac{1}{2}$ Atom auf 1 At. Salz, welches ungerade Multiplum aber wohl in einer Unrichtigkeit der Analyse seinen Grund haben möchte.

Das Chlorcalcium absorbirt Ammoniakgas, wobei es aufschwillt und zu Pulver zerfällt. Bringt man diese Verbindung in Chlorgas, so entzündet sie sich, indem sich Chlorwasserstoffsäure, Stickgas und Salmiak bilden. Das Ammoniak wird sowohl durch Erhitzen, als auch durch blosses Aussetzen der Verbindung an die Luft, oder durch gelindes Befeuchten mit Wasser ausgetrieben. 100 Th. Chlorcalcium nehmen, nach H. Rose, 118,96 Th. Ammoniak auf, was $Ca\dot{C}l + 4\dot{N}H^3$ entspricht.

Dreifach-basisches Chlorcalcium, $Ca\dot{C}l + 3\dot{C}a$. Es entsteht, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium mit Kalkerde kocht, kochendheiss filtrirt und langsam erkalten lässt, wobei lange, schmale, platte und dünne Krystallnadeln anschiessen, welche 49 Proc. oder 15 Atome Krystallwasser enthalten. Die Kalkerde enthält 3mal so viel Calcium als das Chlorcalcium, und das Wasser 5mal so viel Sauerstoff wie die Kalkerde. Sowohl Alkohol als Wasser zersetzen dieses Salz, und ziehen Chlorcalcium, mit Hinterlassung des Kalkerdehydrats, aus.

Chromsaures Chlorcalcium, $Ca\dot{C}l + 2\ddot{C}r$, ist ein zerfliessliches Salz.

Bromcalcium, Ca Br. Es ist dem Chlorür sehr ähnlich, und bildet ein zerfliessliches Salz, welches Krystallwasser enthält. Mit einer sehr geringen Menge Wassers verbunden, kann es sich mit einer grösseren Proportion Broms verbinden, welches dasselbe gelb färbt, sich aber abscheidet, so wie das Salz mehr Wasser absorbirt. Vermischt man Kalkhydrat mit einem Ueberschuss an Brom und lässt den Ueber-

schuss im luftleeren Raum über Kalihydrat abdunsten, so erhält man eine feste, zinnoberrothe, stets alkalische Masse, die eine Verbindung von Calcium mit einer noch nicht bekannten Atomenanzahl von Brom ist. Giesst man sehr wenig Wasser darauf, so wird sie gelb, von mehr Wasser farblos. Die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet bald. So lange diese gelb ist, bleicht sie die vegetabilischen Farbestoffe. — *Basisches Bromcalcium* entsteht, wenn eine Lösung von Bromcalcium mit Kalkhydrat gekocht, kochendheiss filtrirt und erkalten gelassen wird. Das Salz schiesst dabei in feinen Nadeln an, ähnlich dem Chlorsalz. Von reinem Wasser wird es in Bromür und in ungelöst bleibendes Hydrat zerlegt.

Jodcalcium, CaJ, ist ein zerfliessliches Salz. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen lässt es das Jod nicht fahren, in offenen aber geht dasselbe fort und es bleibt Kalkerde zurück. Das Jod löst sich in einer sehr concentrirten Auflösung dieses Salzes in grosser Menge auf; wird diese Auflösung im luftleeren Raum über kohlensaurem Kali abgedunstet, so krystallisirt das Salz in grossen, gestreiften, metallisch glänzenden Krystallen von schwarzer Farbe. Sie entsprechen einer der höheren Verbindungsstufen des Jods mit Kalium. Wird jodsaure Kalkerde mit Jodcalcium vermischt, so oxydirt sich ein Theil Calcium auf Kosten des Sauerstoffs der Jodsäure, und es entsteht eine braune Verbindung, welche man als eine Verbindung von Kalkerde mit Jod betrachtet hat, die aber auch eine Verbindung von Kalkerde mit dem eben erwähnten höheren Jodcalcium sein kann. Durch Zusammenreiben von Jod mit Kalkerde scheint dieselbe Verbindung zu entstehen.

Fluorcalcium (flusssaure Kalkerde), CaF, kommt häufig als Mineral vor, *Flussspath*, theils in cubischen oder octaëdrischen Krystallen, theils in derben krystallinischen, seltener in dichten Massen. Wenn er auf einem Bleche gelinde erhitzt wird, leuchtet er stark im Dunkeln, zerspringt zuletzt mit Verlust seines Decrepitationswassers, und leuchtet dann nicht mehr, wenn er von Neuem erhitzt wird. Indessen kommt auch fossiler Flussspath vor, der beim Erhitzen nicht leuchtet. Eine Abänderung desselben von Nertschinsk in Sibirien hat vorzugsweise die Eigenschaft zu phosphoresciren, so oft er erhitzt wird, wenn nur die Erhitzung nicht bis über einen gewissen

Grad hinausgeht. Man hat ihm den Namen Chlorophan gegeben, weil er mit grünem Lichte leuchtet. Setzt man ihn einige Augenblicke dem Sonnenlichte aus, so erhält er die Eigenschaft, im Finstern ziemlich lange einen schwachen gelblichen Schein von sich zu geben. v. Grotthuss, der eine Reihe interessanter Versuche darüber angestellt hat, fand, dass, wenn man Flussspath in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst und mit ätzendem Ammoniak fällt, der getrocknete Niederschlag die Eigenschaft hat, beim Erhitzen zu phosphoresciren, wenn nicht der Flussspath seine Phosphorescenz vorher schon verloren hatte; war diess aber schon vor der Auflösung desselben der Fall, so phosphorescirte auch der Niederschlag nicht. Eine genügende Erklärung hiervon ist schwer zu geben. Nach v. Grotthuss Versicherung kann man einem Flussspath, welcher seine Phosphorescenz eingebüsst hat, diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade wiedergeben, wenn man einige elektrische Ausladungsfunken dicht über seiner Oberfläche hingehen lässt. — Fluorcalcium findet sich auch in den Knochen der Thiere, worin es zu einem oder einigen Procenten ihres Gewichts, vorzüglich im Email der Zähne enthalten ist; beim Menschen findet es sich zugleich mit der Knochenerde im Urin, wiewohl nur in äusserst geringer Menge, aufgelöst. Man findet es auch in dem Wasser einiger Quellen, z. B. im Carlsbader Wasser, aufgelöst.

Wenn man dieses Salz künstlich darstellen will, so bedient man sich dazu kieselfreier Fluorwasserstoffsäure, welche mit frisch gefällter und noch feuchter kohlensaurer Kalkerde gesättigt wird. In diesem Zustande wird das Salz eben so körnig erhalten, als die kohlensaure Kalkerde ist, und kann leicht ausgewaschen werden. Fällt man es dagegen aus einem neutralen Kalksalze mittelst eines auflöslichen Fluorürs, so erhält man eine geléeartige Masse, welche, selbst nach dem Trocknen, beim Uebergiessen mit Wasser ihr schleimiges Ansehen annimmt, und die nicht ausgewaschen werden kann, weil sie die Poren des Papiers verstopft. Diese Gelée ist so durchscheinend, dass man anfangs nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben glaubt. In Refraction opalisirt sie mit einer in's Rothe fallenden Farbe. Kaustisches Ammoniak trägt zu ihrer vollkommeneren Ausfällung bei; enthielt aber die Flüssigkeit Ueberschuss an Kalksalz,

so erhält man leicht eine Einmengung von kohlensaurer Kalkerde. Reines Fluorcalcium, sowohl künstlich dargestelltes als natürliches, wird bei niedriger Temperatur nicht von Schwefelsäure zersetzt; es wird aber damit durchtränkt, wird ganz durchsichtig und bildet eine dickfliessende Flüssigkeit, die in Fäden ausgezogen werden kann. Enthielt es mechanisch eingemengte Kieselsäure, so entsteht Aufbrausen von entweichendem Fluorkieselgas, es bildet sich Gyps, und die Masse verliert ihre Durchsichtigkeit. Bei $+40^0$ fängt das reine Fluorcalcium an zersetzt zu werden, und damit geht die Durchsichtigkeit verloren. Setzt man vor begonnener Zersetzung Wasser zu, so scheidet sich wieder Fluorcalcium ab und die Masse wird milchig. Auch von concentrirter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nimmt das Fluorcalcium diese Durchsichtigkeit an, ohne dass aber die Flüssigkeit zähe wird. Bei Zusatz von Wasser wird das Gemisch milchig, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur sehr wenig Fluorcalcium aufgelöst. In Fluorwasserstoffsäure löst sich das Fluorcalcium nur in höchst unbedeutendem Grade auf, und der geringste Zusatz von kohlensaurer Kalkerde trübt die Säure. Setzt man dagegen einer sehr verdünnten Fluorwasserstoffsäure etwas von einem Kalkerdesalz zu, so entsteht nicht eher ein Niederschlag, als bis die Säure mit Alkali gesättigt wird. Dagegen fällt Fluorwasserstoffsäure Fluorcalcium aus weniger verdünnten neutralen Kalkauflösungen. Kochende verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst ebenfalls eine kleine Menge Fluorcalcium auf, das sowohl durch Fällung mit Alkali als durch Abdampfung der freien Säure erhalten werden kann. Durch Kochen mit Salpetersäure wird das Fluorcalcium theilweise zersetzt. Die mehr gesättigten Auflösungen von Fluorcalcium in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, welche mehrere Chemiker erhielten, entstanden durch einen kieselhaltigen Flussspath, welcher ein in Säuren sehr auflösliches Salz bildet, nämlich Kieselfluorcalcium. Fluorcalcium wird nicht von Kali- oder Natronhydrat, weder auf nassem, noch auf trocknem Wege zersetzt; dagegen wird es auf trocknem Wege leicht von kohlensaurem Kali und Natron zersetzt, zumal wenn das Fluorcalcium zuvor geschlämmt war. Die beste Art, eine kieselfreie Fluorwasserstoffsäure aus Flussspath zu erhalten, ist ohne Zweifel, erst durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali

ein kieselfreies Salz zu bereiten, und dieses dann durch Schwefelsäure zu zersetzen. Durch Destillation mit Salmiak wird Fluorcalcium, nach Scheele's Versuchen, nicht zersetzt, wohl aber von schwefelsaurem Ammoniak.

Fluorcalcium und *schwefelsaure Kalkerde* bilden ein eigenes Doppelsalz, wenn man 1 Theil Flussspath mit $1\frac{3}{4}$ Th. Gyps in einem Platintiegel zusammen erhitzt. Die Masse schmilzt beim Glühen und bildet ein völlig durchsichtiges Liquidum, welches nach dem Erkalten zu einem Email erstarrt. Man bedient sich daher bei Löthrohrversuchen zur Erkennung des Gypses eines Zusatzes von Flussspath, und umgekehrt zur Erkennung des Flussspaths eines Zusatzes von Gyps. Sie schmelzen in den Berührungspunkten ausserordentlich leicht; sobald aber die Schwefelsäure nach einer Weile anfängt, zerlegt zu werden, schäumt die Masse etwas auf, verliert an Schmelzbarkeit, bildet blumenkohlähnliche Auswüchse und wird endlich ganz unschmelzbar. Auf dieselbe Weise verhält sich das Fluorcalcium zu schwefelsaurer Baryt- und Strontianerde.

Schmilzt man 2 Th. Flussspath mit 1 Th. kohlensaurem Kali, oder 1 Th. des ersteren mit 2 Th. des letzteren zusammen, so erhält man, nach Berthier, ein klares Liquidum, welches in heftigem Feuer Kohlensäure verliert und undurchsichtig wird. Nach dem Erkalten ist die Masse schwach krystallinisch und halb durchscheinend; Wasser zieht daraus kohlensaures Kali mit etwas Fluorcalcium aus.

Borfluorcalcium, $CaF + BF^3$. Es wird durch Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in Borfluorwasserstoffsäure erhalten, ohne dass man aber die Säure sättigt. Wird dann die Auflösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen, so erhält man zuerst Krystalle von Borsäure (die der Säure beigemengt war), und hierauf setzt sich das Calciumsalz in Gestalt eines gelatinösen Niederschlags ab. Concentrirte Fluorborsäure verwandelt künstliches Fluorcalcium in dieselbe gelatinöse Masse, welche bei Zusatz von mehr Säure aufgelöst wird. Wird diese gelatinöse Masse eingetrocknet, so bildet sie ein Pulver, welches Lackmuspapier röthet, sauer schmeckt und von Wasser zersetzt wird, welches ein saureres Salz auflöst und eines mit Ueberschuss an Fluorcalcium zurücklässt.

Kieselfluorcalcium, $3CaF + 2SiF^3$, erhält man am besten

durch Auflösen von kohlensaurer Kalkerde in Kieselfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Auflösung bei gelinder Wärme. Es kann auch erhalten werden, wenn Flussspathpulver mit Kieselsäure vermischt und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt wird. Dieses Salz ist nicht ohne Säure-Ueberschuss im Wasser löslich und krystallisirt in dem Grade, als der Ueberschuss von Säure beim Abdampfen verfliegt. Es schiesst sehr regelmässig in vierseitigen Prismen an. Diese Krystalle werden vom Wasser zersetzt, welches ein saures Salz auflöst und ein Pulver zurücklässt, das Fluorcalcium in einem grösseren Verhältnisse enthält. Aus der erhaltenen Auflösung schiesst beim Abdampfen wieder dasselbe Salz an. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Zersetzung auf, und nur bei fortgesetzter Abdampfung entweicht Kieselfluorwasserstoffsäure und es bildet sich Chlorcalcium; wird die frisch bereitete Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt, so wird Fluorcalcium, innig vermengt oder vielleicht verbunden mit Kieselsäure, abgeschieden und die Flüssigkeit enthält Chlor- und Fluor-Ammonium.

Titanfluorcalcium wird durch Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in Titanfluorwasserstoffsäure und Abdampfung der Auflösung in prismatischen Krystallen erhalten. Es ist nur bei Ueberschuss an Säure auflöslich und wird vom Wasser auf gleiche Weise wie das vorhergehende Salz zersetzt.

Tantalfluorcalcium ist im Wasser auflöslich; beim Abdampfen wird es zersetzt, indem sich eine schwerlösliche Verbindung absetzt, welche die Bestandtheile in veränderten Verhältnissen enthält.

Cyancalcium, $\dot{Ca}\dot{C}y$, ist wenig untersucht; es wird durch Sättigen von Cyanwasserstoffsäure mit Kalkerdehydrat erhalten. Es lässt sich nicht abdampfen, sondern wird zersetzt und giebt kohlensaure Kalkerde und Ammoniak. In fester Form ist es unbekannt.

Schwefelcyancalcium, $\dot{Ca}\ddot{C}y$, krystallisirt in Nadeln aus der Auflösung in Alkohol. Es ist im Wasser und im Alkohol leicht auflöslich und zerfliesst an der Luft.

B. Sauerstoffsalze von Calcium.

Schwefelsaure Kalkerde (Gyps) $\dot{Ca}\ddot{S}$, kommt in der Natur häufig vor, theils krystallisirt und durchsichtig, wie

das Marienglas, theils körnig und durchscheinend, wie der Alabaster, theils in undurchsichtigen Massen u. s. w. Er findet sich meistens mit Krystallwasser, seltener ohne Wasser, wo er die Namen: *Anhydrit*, *Muriacit*, erhalten hat. Der Gyps ist ein im Wasser schwerlösliches Salz, welches man indessen doch bei langsamer Abdunstung in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhalten kann. Er hat wenig Geschmack, und findet sich in vielen Quellwassern aufgelöst, die einen faden, erdartigen Geschmack davon annehmen, wenn derselbe nicht durch Beimischungen anderer Stoffe versteckt wird. Er ist in kaltem und kochendheissem Wasser beinahe gleich löslich, indem 1 Th. desselben $461\frac{7}{13}$ Th. Wasser zur Auflösung erfordert. Vom Alkohol wird er nicht aufgelöst. Erhitzt, verliert er mit Prasseln sein Krystallwasser und zerfällt zu einem Pulver. Er enthält 20,79 Proc. oder 2 Atome Wasser. Erhitzt man ihn dabei bedeutend über die Temperatur hinaus, die zum Austreiben seines Krystallwassers erfordert wird, so verliert er seine Verwandtschaft zum Wasser, die man ihm dann durch keine Kunst wiedergeben kann. Er wird gewöhnlich in eigenen Oefen gebrannt, welche man bis zu einem, zum Brotbacken tauglichen Hitzgrade erhitzt. Wird der gebrannte Gyps mit Wasser übergossen, so verbindet er sich wieder mit seinem Krystallwasser und erhärtet zu einer harten Masse, welcher Eigenschaft man sich zur Bereitung der Gypsmedaillen, Gypsbüsten u. s. w. bedient. Der frisch bereitete Gypsbrei wird zu diesem Behuf, vor dem Erhärten, in Formen gegossen, die man gewöhnlich ebenfalls aus Gyps macht, und mit Schwefel oder Oel tränkt, damit der hineingegossene Gyps nicht anhängt. Der künstlich dargestellte Gyps, auf gleiche Weise angewendet, erlangt nicht denselben Grad von Härte wie der natürliche. Die Ursache dieses Verhaltens, das lange der Gegenstand streitiger Meinungen war, liegt darin, dass der künstliche zu voluminös ist, und daher keine hinreichend dichte Masse bildet, um gehörigen Zusammenhang zu bekommen. Payen hat gezeigt, dass, wenn man den künstlichen Gyps vor dem Brennen noch feucht sehr stark zusammenpresst und in diesem Zustand trocknet, er nach dem Brennen und Giessen dieselbe Härte erlangt, wie der natürliche. Aus gebranntem Gyps verfertigt man auch einen künstlichen Marmor, den sogenannten Stucco, indem man ihn mit Leim-

was-

wasser anmacht und mit Farben vermischt. In der Landwirthschaft wird der Gyps als Düngungsmittel gebraucht, wobei derselbe, wie der Kalk, vorzüglich auf die in der Erde enthaltenen nährenden Stoffe wirkt. An und für sich ist er gewiss kein Nahrungsstoff für die Pflanzen. — In starker Weissglühhitze ist der Gyps zu einer emailartigen Masse schmelzbar.

Schwefelsaures Kalkerde-Natron, $\dot{Ca}\ddot{S} + \dot{Na}\ddot{S}$, ist ein in Wasser unlösliches Doppelsalz ohne Krystallwasser, welches in durchsichtigen Krystallen als Mineral vorkommt und von den Mineralogen *Glauberit* genannt wird. Nach Berthier kann es durch Zusammenschmelzen der beiden Salze künstlich dargestellt werden.

Schwefelsaure Kalkerde vereinigt sich im Schmelzen mit den Fluorüren von Barium, Strontium und Calcium zu klaren, flüssigen Massen, die nach dem Erstarren milchweiss werden.

Unterschwefelsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{S}$, bildet durchsichtige, sehr auflösliche Krystalle, die 26,34 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser enthalten. Das Salz bedarf zur Auflösung 2,46 Th. Wasser von + 19°, und nur 0,8 Th. von + 100°.

Schwefligsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{S}$. Dieses Salz ist ein schwerlösliches, weisses Pulver, welches 800 Th. Wasser zu seiner völligen Auflösung bedarf. Durch einen Ueberschuss an Säure wird es leichter löslich, und schiesst dann aus einer gesättigten warmen Auflösung beim Abkühlen in langen, sechsseitigen Nadeln an. Es verwittert langsam, und verwandelt sich dabei in schwefelsauren Kalk. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, und in einer höheren Temperatur verwandelt es sich in Gyps und Schwefelcalcium.

Unterschwefligsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{S}$, wird auf gleiche Weise, wie das Baryt- oder Strontianerdesalz, erhalten. Sie ist im Wasser leicht auflöslich. Bei einer + 60° nicht übersteigenden Wärme abgedampft, erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit grosse, klare, sechsseitige Prismen. In der Luft verwittert das Salz bei einer Temperatur von + 40°. Es löst sich in einem gleichen Gewichte kalten Wassers auf, und wenn seine Auflösung über + 60° erhitzt wird, so zersetzt es sich in schwefligsaure Kalkerde und in Schwefel.

Salpetersaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{N}$, bildet sich in der Salpeter-Mutterlauge. Ich habe sie in bedeutender Menge, neben Salpeter und salpetersaurer Talkerde, in den Stockholmer

Brunnenwassern gefunden. Sie krystallisirt schwer in langen, sechsseitigen Prismen, wird an der Luft schnell feucht, löst sich in $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts kaltem Wasser, und in allen Verhältnissen kochendem auf. Im kochenden Alkohol löst sie sich zu gleichen Theilen. Waren Salz und Alkohol wasserfrei und die Lösung im Kochen gesättigt, so gesteht sie, nach Graham, beim Erkalten zu einer festen, nicht krystallinischen Masse, die eine chemische Verbindung zwischen Salz und Alkohol enthält. Im Glühen wird die salpetersaure Kalkerde leicht zersetzt; der Rückstand leuchtet schwach im Dunkeln und wurde früher Balduin's Phosphor genannt.

Salpetrigsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\,\ddot{N}$, ist, nach Mitscherlich, ein zerfliessliches Salz.

Phosphorsaure Kalkerde kommt in der Natur häufig vor, theils als Fossil, theils als Hauptbestandtheil der thierischen Knochen. Die Phosphorsäure kann sich aber mit der Kalkerde in mehreren Verhältnissen verbinden.

1. *Neutrale phosphorsaure Kalkerde*, $\dot{Ca}^2\ddot{P}$, erhält man, wenn man in eine Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von krystallisirtem phosphorsauren Natron tropft. Es bildet sich dabei ein halb krystallinischer Niederschlag, und obgleich das zugesetzte phosphorsaure Natron alkalisch reagirt, so ist doch die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag erfolgt, sauer, besonders wenn nicht alle Kalkerde völlig ausgefällt worden ist. Diess rührt von der Bildung einer kleinen Menge eines basischen Kalksalzes her. Der erhaltene Niederschlag ist ein krystallinisches Pulver, welches, unter dem Microscop betrachtet, aus kleinen Fäden zu bestehen scheint, die sich an ihren Enden in drei oder mehrere noch feinere Fäden theilen. Nach dem Eintrocknen wird es pulverig. — Dieses Salz enthält 21,90 Proc. oder 4 Atome chemisch gebundenes Wasser. Es ist in Säuren leicht auflöslich, selbst in kohlensäurehaltigem Wasser, und kommt in diesem letzteren in einigen Mineralwassern aufgelöst vor.

2. *Basische phosphorsaure Kalkerde* (Knochenerde), $\dot{Ca}^3\ddot{P}^3$. Wenn man bei Fällung des vorhergehenden Salzes, anstatt das phosphorsaure Natron dem Chlorcalcium zuzusetzen, und dieses vorherrschen zu lassen, umgekehrt das Chlorcalcium in kleinen Antheilen in das phosphorsaure Natron tröpfelt, und von letzterem einen Ueberschuss lässt, so erhält man

einen Niederschlag von ganz anderem Ansehen, welcher gallertartig und leicht ist, wie Thonerde zusammenbäckt und sich schwer auswaschen lässt. Er zeigt unter dem zusammengesetzten Microscope keine Spur einer bestimmten Gestalt, und bildet nach dem Trocknen kein Pulver, sondern harte, zusammengebackene Klumpen. In diesem Salz ist die Phosphorsäure mit $1\frac{1}{3}$ so viel Kalkerde verbunden, wie im neutralen Salze. Wenn man dieses Salz mit ätzendem Ammoniak digerirt, so nimmt dieses keine Phosphorsäure daraus auf und verändert dessen Zusammensetzung nicht, und wenn man phosphorsaure Kalkerde in einer Säure auflöst und mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse niederschlägt, so erhält man ganz denselben Niederschlag. Diese Verbindung ist es, welche einen so hauptsächlichen Bestandtheil der thierischen Knochen ausmacht. Löst man Pulver von ungebrannten Knochen in Chlorwasserstoffsäure auf, so entweicht Kohlensäure; der dabei entstandene Verlust lässt sich durch's Gewicht bestimmen. Brennt man dann ein gleiches Gewicht Knochen zu Asche, löst diese in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt die phosphorsaure Kalkerde mit ätzendem Ammoniak, dann aber mit oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde, die in der Säure zurückgeblieben ist, so findet man, dass dieselbe genau so viel beträgt, als zur Sättigung der Kohlensäure erforderlich war. Die Knochen enthalten also keinen anderen Sättigungsgrad der Phosphorsäure mit Kalkerde, als den eben beschriebenen. Dieses Salz kommt auch im Mineralreich vor, und wird Phosphorit genannt.

3. *Halb-basische phosphorsaure Kalkerde*, $\dot{C}a^3\ddot{P}$, entsteht, wenn ein Kalksalz mit basischem phosphorsauren Natron gefällt, oder das vorhergehende Salz mit kaustischem Natron behandelt wird. Der *Apatit*, ein in sechsseitigen Prismen krystallisirtes, theils farbloses, theils verschieden gefärbtes Mineral, besteht aus dieser Sättigungsstufe, aber verbunden entweder mit neutralem Fluorcalcium oder mit Chlorcalcium, oder mit beiden zugleich, nach folgender Formel: $\dot{C}a\,\dot{C}l + 3\dot{C}a^3\ddot{P}$.

Die Neigung der Phosphorsäure, sich mit Kalkerde zu übersättigen, ist so gross, dass, wenn man neutrale phosphorsaure Kalkerde, die nicht geglüht worden ist, mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium mengt und destillirt, dieselbe Chlorwasserstoffsäure austreibt und basische phosphorsaure Kalkerde bildet.

Die Kalkerde giebt mit der Phosphorsäure eine grössere Anzahl von Verbindungen, als andere Basen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Verbindung, ohne diese Beweglichkeit zwischen ihren Bestandtheilen, und ohne das Vermögen, kleine Veränderungen in der Zusammensetzung zu erleiden, ihre Funktionen in der Oekonomie der lebenden Natur nicht würde verrichten können, wo sie eine höchst wichtige Rolle sowohl bei Pflanzen als Thieren spielt. Sie findet sich häufig in thierischen Flüssigkeiten, und ist hier theils in Milchsäure aufgelöst, wie in der Milch, dem Safte des Fleisches und dem Urin; theils ist sie ein Bestandtheil fester Theile, wie des Eiweisses, von welchem sie nicht geschieden werden kann, bevor nicht deren Zusammensetzung zerstört ist; und in dieser Verbindung ist sie mit diesen Stoffen löslich. Es ist indessen wahrscheinlich, dass sie in diesen thierischen Stoffen nicht schon fertig vorhanden ist, sondern erst durch deren Zerstörung innerhalb des Körpers aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt wird, und zwar auf der Stelle, wo sie in der Eigenschaft als phosphorsaure Kalkerde gebraucht wird.

4. *Zweifach-phosphorsaure Kalkerde*, $\dot{Ca}\ddot{P}$, wird gebildet, wenn man das neutrale Salz in Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöst und die Lösung zum Krystallisiren abdampft, wobei das Salz in kleinen Blättern oder Schuppen anschiesst. Es wird an der Luft feucht, zähe und schmierig, schmeckt sauer, und schmilzt beim Glühen zu einem halbdurchsichtigen, im Wasser unauflöslichen Glase. Mengt man es mit Kohlenpulver und destillirt es in einer Retorte, so wird die überschüssige Säure reducirt und giebt Phosphor. Auf diese Weise gewinnt man am gewöhnlichsten den Phosphor, indem man dieses Salz durch Schwefelsäure aus Knochenerde auf die Weise erhält, die ich beim phosphorsauren Natron angegeben habe; jedoch mit dem Unterschiede, dass die vom Gyps befreite saure Flüssigkeit nicht mit Alkali gesättigt, sondern statt dessen zur trocknen Masse abgedampft wird.

5. *Anderthalb-phosphorsaure Kalkerde*, $\dot{Ca}^4\ddot{P}^3$. Die saure phosphorsaure Kalkerde hat, wie die saure phosphorsaure Baryterde, mehrere Sättigungsstufen, die aber, wie das basische Salz, welches die Knochenerde bildet, gewisse eigenthümliche Anomalien zeigen. Setzt man einer Auflösung der

phosphorsauren Kalkerde in reiner Phosphorsäure Alkohol zu, so erhält man einen weissen Niederschlag, der selbst nach dem Auswaschen mit Alkohol das Lackmuspapier röthet, und nach dem Trocknen ein weisses Pulver giebt. Dieses löst sich im Wasser nicht auf, wird aber so zerlegt, dass ein saures Salz daraus aufgelöst wird und neutrale phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. In diesem sauren Salze ist die Kalkerde mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Säure als im neutralen, und mit genau doppelt so viel Säure als im basischen Salze, welches einen Bestandtheil der Knochen ausmacht, verbunden. Diese Verhältnisse sind aber mit der sauren phosphorsauren Baryterde nicht analog, wo die Erde im ersten sauren Salze $1\frac{1}{3}$mal so viel Säure, als im neutralen Salze aufnimmt. Wenn man gefällte phosphorsaure Kalkerde, die noch nicht getrocknet ist, mit in Wasser verdünnter Phosphorsäure übergiesst, so verwandelt sie sich nach einiger Zeit in eine zusammenhängende, zähe klebrige Masse, die sich in Fäden ausziehen lässt, und, wenn man sie kaut, fest an den Zähnen klebt und sauer schmeckt. Beim Trocknen wird sie gelb und halbdurchsichtig, zuletzt aber spröde und leicht zerreiblich. In reinem Wasser wird sie langsam zersetzt, indem das Wasser ein saures Salz auszieht und neutrales zurücklässt. Bei ihrer Analyse hat sich gezeigt, dass sie ganz so, wie die durch Alkohol niedergeschlagene, zusammengesetzt ist. Ihre Bereitung auf die zuletzt angegebene Weise gelingt aber nur dann, wenn man die Phosphorsäure kurz vor ihrer Anwendung bis zum Glühen erhitzt. Dieses Salz ist, nach Graham, [a]Phosphat; allein es enthält mehr Basis, als Graham bei den [a]Phosphaten annimmt. Uebrigens muss ich bemerken, dass diese die einzigen Kalksalze sind, bei denen Verschiedenheiten zwischen den beiden Modificationen bekannt sind. Die übrigen hier angeführten Verbindungen scheinen der [b]Phosphorsäure anzugehören.

Es ist eine allgemein verbreitete Meinung, dass die Schwefelsäure die phosphorsaure Kalkerde nicht weiter, als bis zur Bildung des sauren Salzes zerlege; allein diess ist unrichtig, da der Grad der Zerlegung einzig und allein von der Concentration der Flüssigkeit und der Menge der zugesetzten Schwefelsäure abhängig ist. Versetzt man eine etwas concentrirte Auflösung von saurer phosphorsaurer Kalkerde mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein häufiger Nieder-

schlag und eine beinahe vollständige Zerlegung, so dass man bei Anwendung hinlänglicher Schwefelsäure die Kalkerde beinahe völlig ausscheiden kann, und das filtrirte Liquidum, nach der Sättigung mit Ammoniak, nicht mehr durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen wird. Sie ist aber dessen ungeachtet nicht frei von Kalkerde. Wenn sie im Platintiegel eingekocht, und nicht weiter als bis zur Austreibung der Schwefelsäure erhitzt wird, so löst sich die zurückbleibende Phosphorsäure im Wasser leicht auf; erhitzt man dieselbe aber bis zum Glühen, so wird sie erst nach sehr langer Berührung mit Wasser aufgelöst. Mengt man Schwefelsäure mit Alkohol und digerirt damit phosphorsaure Kalkerde, so wird dieselbe vollkommen zerlegt, und man erhält ungelöste schwefelsaure Kalkerde und kalkfreie Phosphorsäure in Alkohol gelöst. Saure Auflösungen der phosphorsauren Kalkerde, besonders die salpetersaure, werden auch durch Bleisalze, am besten durch kohlensaures oder essigsaures Bleioxyd, zerlegt, wobei die Kalkerde mit der Salpetersäure verbunden zurückbleibt, die Phosphorsäure aber mit dem Bleioxyde gefällt wird.

Phosphorigsaure Kalkerde, $\dot{Ca}^2\ddot{P}$, ist im Wasser schwer auflöslich. Sie schiesst bei der freiwilligen Verdampfung der Flüssigkeit an, und zersetzt sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in ein perlmutterglänzendes, niederfallendes und in ein saures, in der Auflösung bleibendes Salz, welches letztere durch Abdampfung nur schwierig anschiesst.

Unterphosphorigsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dot{P}$. Nach H. Rose erhält man dieses Salz am besten durch Kochen von reiner Kalkmilch mit Phosphor, indem man das verdampfende Wasser zuweilen wieder ersetzt, und mit dem Kochen so lange fortfährt, bis kein freier Phosphor mehr vorhanden ist. Nach dem Erkalten filtrirt man, schlägt aus der Auflösung durch Kohlensäure die freie Kalkerde nieder, und dampft zur Krystallisation ab. Die unterphosphorigsaure Kalkerde krystallisirt in breiten, rechtwinklig 4seitigen Prismen von starkem Perlmutterglanz und grosser Biegsamkeit. Sie sind völlig luftbeständig; in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen decrepitiren sie anfangs stark, und zersetzen sich nachher unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Sie enthalten 17,5 Proc. oder 3 Atome Krystallwasser auf 2 At. Salz.

Ueberchlorsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dddot{Cl}$, krystallisirt beim Abdampfen in der Wärme in Prismen, die in der Luft feucht werden. Sie wird auch von wasserfreiem Alkohol gelöst.

Chlorsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{Cl}$. Man erhält dieses Salz, wenn eine heiss gesättigte Auflösung von chlorsaurem Kali mit einer Auflösung von Fluorkieselcalcium gefällt wird. Es ist in Wasser sehr löslich, schwer krystallisirt zu erhalten, und zerfliesst in der Luft. Auch von Alkohol wird es leicht aufgelöst.

Chlorigsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dddot{Cl}$, entsteht, wenn Chlorgas in Kalkerdehydrat geleitet wird, welches das Gas absorbirt. Das Hydrat muss trocken sein und die Operation so langsam gehen, dass es sich bei der Absorption des Gases nicht erhitzt. Daher ist es am besten, die Bereitung dieses Salzes während der kalten Jahreszeit vorzunehmen, weil sich im Grossen das Hydrat nicht anders abkühlen lässt. Gewöhnlich pflegt man das Gas in eine Art Kammer zu leiten, worin das Kalkhydrat auf übereinander gestellten Flächen ausgebreitet ist. Diejenigen, mit denen das Gas zuerst in Berührung kommt, werden zuerst gesättigt; diese werden alsdann herausgenommen und die nächsten an ihre Stelle gesetzt. Alsdann wird neues Kalkhydrat auf die herausgenommenen Flächen ausgebreitet, und diese hierauf an die von dem Eingange des Gases entfernteste Stelle wieder eingesetzt. Hierdurch gewinnt man den Vortheil, dass das Hydrat, welches dem einströmenden Gase unmittelbar ausgesetzt wird, schon zuvor theilweise gesättigt ist. Erhöht sich die Temperatur in der Masse über $+ 17^{0}$, so bildet sich sehr viel chlorsaure Kalkerde, und um so mehr, je höher die Temperatur wird. Da aber dieses letztere Salz nicht das bleichende Vermögen des chlorigsauren besitzt, so ist ein solches Präparat, ungeachtet es die gehörige Menge Chlors aufgenommen hat, im Handel ohne Werth. Bei der Absorption des Chlorgases durch das Hydrat geht eine solche Zersetzung vor sich, dass sich auf 1 Atom chlorigsaure Kalkerde 3 Atome Chlorcalcium bilden, welches letztere sich im Bildungsmoment mit Kalkerdehydrat zu dem beim basischen Chlorcalcium angeführten, schwerlöslichen, basischen Salz verbindet, dessen überschüssige Basis jedoch, nach einer länger fortgesetzten Einwirkung des Chlorgases, auf gleiche Weise wie das Hydrat zersetzt wird, so dass nachher die Masse in Wasser vollständig löslich ist. Sie be-

steht nun aus einem Gemenge, vielleicht auch aus einer Verbindung beider Salze, welche letztere durch die Einwirkung von Wasser aufgehoben wird. Im Allgemeinen hält man das Präparat für gut, wenn das trockne Hydrat 48 Proc. oder fast sein halbes Gewicht Chlor aufgenommen hat. Die Verbindung riecht und schmeckt nach chloriger Säure, aber zugleich alkalisch, und hinterlässt, so wie sie allgemein im Handel vorkommt, sehr viel basisches Salz ungelöst, wenn sie mit Wasser angerührt wird. Lässt man ihre Auflösung eine Zeit lang in einem offenen Gefässe stehen, so wird sie allmählig von der Kohlensäure der Luft zersetzt, es schlägt sich kohlensaurer Kalk nieder und es dunstet Chlor ab. Dieses Verhalten, welches man für einen Beweis hielt, dass die Verbindung ganz einfach aus Chlor und Kalkerde bestände, beruht darauf, dass die Kohlensäure die chlorige Säure frei macht, deren Sauerstoff Calcium im Chlorcalcium oxydirt, und wobei das, theils aus der reducirten Säure, theils aus dem Chlorür frei gewordene Chlor abdunstet. Diese in offner Luft vor sich gehende Veränderung würde ohne Mitwirkung der Kohlensäure, welche die frei werdende Kalkerde unaufhörlich niederschlägt, nicht stattfinden.

Die Lösung der chlorigsauren Kalkerde zerstört mehrere organische Stoffe, besonders Farbstoffe, worauf ihre bleichende Eigenschaft beruht; sie zerstört ferner die meisten durch Fäulniss organischer Körper gebildeten riechenden Stoffe. Diess geschieht durch unmittelbare Oxydation, indem das chlorigsaure Salz zu Chlorcalcium reducirt wird. Ein Atom chlorigsaure Kalkerde setzt auf diese Weise 4 Atome Sauerstoff ab, wovon 3 der Säure und 1 der Kalkerde angehörten. Es entsteht dabei eine gleich grosse oxydirende Wirkung, man mag Chlor unmittelbar anwenden, wobei Wasser zersetzt und dessen Sauerstoff verwendet wird, oder man mag das von demselben Quantum Chlor gebildete chlorigsaure Salz nehmen. Die Behauptung, dass das Chlor, unmittelbar angewendet, mehr bleiche, als in Gestalt von chlorigsaurem Salz, hat in dem unvermeidlichen Verlust ihren Grund, der bei der Bereitung des chlorigsauren Salzes dadurch entsteht, dass ein Theil in chlorsaures Salz übergeht, welches nicht bleicht. — Die Eigenschaft dieser Verbindung, vegetabilische Farbestoffe und die Gerüche von faulenden Thierstoffen zu zerstören, überhaupt dieselben Wirkungen wie das Chlor hervorzubringen, machen sie in technischer Hinsicht zu

einem sehr merkwürdigen Produkt. Auch wird es gegenwärtig, namentlich zum Bedarf der Leinwandbleichereien, in den meisten europäischen Ländern im Grossen fabricirt. Beim Gebrauche wird es mit Wasser ausgezogen. Vor seiner Anwendung sucht man aus dem zu bleichenden Zeuge die fettigen Unreinigkeiten durch Behandlung mit Lauge auszuziehen. — Mit gepulvertem sauren schwefelsauren Kali gemengt, ist dieses Salz ein vortreffliches Mittel zu desinficirenden Räucherungen bei ansteckenden Seuchen; sobald man das Gemenge mit Wasser benetzt, fängt es an, Chlor auszudunsten. Sefström hat in den Schriften der schwedischen medicinischen Gesellschaft die vortheilhafte Wirkung desselben bei bösartigen, stinkenden Geschwüren beschrieben. Wenn man mit seiner Auflösung stinkende Stellen, Leichen etc. wäscht, so ist der Geruch nach wenigen Minuten völlig verschwunden.

Da gegenwärtig die chlorigsaure Kalkerde, unter dem Namen *Chlorkalk*, (Chlorure de chaux, Chloride of Lime) eine Handelswaare ist, deren Werth auf ihrem Gehalt an chloriger Säure beruht, so hat man dafür mehrere Prüfungsarten in Vorschlag gebracht. Die am meisten gebrauchte ist von Gay-Lussac erfunden, und besteht darin, dass zu einem bestimmten Volumen einer Lösung von schwefelsaurem Indigblau, von bekanntem Farbstoff-Gehalt, eine vorher abgemessene Lösung von Chlorkalk in einer bestimmten Menge Wasser eingetropft, und mit dem Eintropfen unter Umschütteln so lange fortgefahren wird, bis die Farbe der Indiglösung in Gelb übergegangen ist. Diese Probe ist anwendbar, so lange die Farbstoff-Lösung nicht zu alt ist; diese verändert sich aber mit der Zeit und kann dann irre führen. Eine andere, von Marozeau vorgeschlagene Probe scheint ein zuverlässigeres Resultat zu geben. Man löst Quecksilber in Salpetersäure auf, bis kein Oxydsalz mehr in der Auflösung enthalten ist. Das in der Salpetersäure aufgelöste Oxydulsalz wird mit Wasser vermischt, bis es einen bestimmten Gehalt an Quecksilbersalz hat, was man dadurch ermittelt, dass man es mit Kochsalz fällt und das Chlorür wiegt. Man vermischt dann ein gewisses Maass der Probeflüssigkeit mit Salzsäure in geringem Ueberschuss, wodurch Chlorür gefällt wird. Dann hat man eine aus bestimmten Quantitäten Wasser und Chlorkalk gemachte Auflösung, von welcher man ein genau abgemessenes Volumen nimmt und es

allmählig, unter beständigem Umrühren, zumischt, bis endlich das Chlorür sich als Chlorid aufgelöst hat, worauf man das Volumen von verbrauchter Auflösung bestimmt. Die letzten Zusätze dürfen nur tropfenweise und nicht zu rasch geschehen. Die Probe ist in 5 Minuten gemacht. Da das Gewicht des gebildeten Chlorürs bekannt ist, und dieses, um Chlorid zu werden, noch einmal so viel Chlor aufnimmt, als es schon enthielt, so ist es leicht, zu bestimmen, wie viel Chlor in dem angewandten Volumen Chlorkalklösung enthalten war, wonach der Chlorgehalt in dem trocknen Salz bestimmt wird.

Zu demselben Endzweck haben Henry und Plisson vorgeschlagen, die Quantität von Stickgas zu bestimmen, welche die im Chlorkalk enthaltene chlorige Säure aus Ammoniak, welches davon zersetzt wird, entwickelt. Allein abgesehen davon, dass diese Methode bei der Ausführung eine Menge Vorsichtsmaassregeln und eine geübte Hand erfordert, so ist noch der Umstand dagegen anzuführen, dass 1 Volumen Stickgas 3 Volumen Chlorgas entspricht, und dass folglich jeder Fehler in dem angegebenen Stickgasgehalt einen 3mal grösseren Fehler im Chlorgehalt macht.

Duflos schlägt vor, in die wässrige Auflösung einer bestimmten Quantität Chlorkalks eine mit Schwefligsäuregas gesättigte Auflösung von 1 Theil Chlorbarium in 9 Theile Wasser zu giessen, bis die Chlorflüssigkeit schwach nach schwefliger Säure riecht, und den schwefelsauren Baryt abzufiltriren und zu wiegen, dessen Gewicht in runden Zahlen sich zu dem des Chlors verhält wie 10 : 3. Will man die nachherige Wägung des Barytsalzes vermeiden, so tropft man die Chlorkalklösung in ein bestimmtes Maass der schwefligsauren Chlorbariumlösung, so lange als noch ein Niederschlag erfolgt, und bestimmt nach dem verbrauchten Volumen der Lösung, wie viel Chlorkalk dazu erforderlich war; dann ist die Quantität des schwefelsauren Baryts durch den Gehalt an Chlorbarium bekannt, zu dessen Verwandlung in schwefelsauren Baryt die schweflige Säure mehr als hinreichend ist. Gyps wird dabei nicht gefällt, weil er von der frei werdenden Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Bromsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{B}r$, bildet grosse tafelförmige Krystalle, die Krystallwasser enthalten.

Jodsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{I}$, ist ein schwerlösliches Salz, es bedarf zur Auflösung 400 Th. kaltes und 100 Th. kochendes Wasser. Auf glühenden Kohlen und in der Hitze verhält es sich wie das Barytsalz.

Kohlensaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{C}$. Es ist eines der verbreitetsten Salze auf der Erde. Aus ihm bestehen die verschiedenen Arten des Kalksteins, der Marmor, die Kreide, die Muschelschalen etc. Häufig findet es sich krystallisirt, und zwar in einer so grossen Anzahl von secundären Formen, wie man sie bei keinem anderen krystallisirten Körper gefunden hat. Die kohlensaure Kalkerde gehört ausserdem zu denjenigen Körpern, die man dimorphe nennt, weil sie in zweierlei mit einander unvereinbaren Formen krystallisirt. Von den Mineralogen wird sie *Kalkspath* genannt, wenn ihre Krystalle ein Rhomboëder mit einer Basis von 105° 5′ und 74° 55′ zur Grundform haben, welches Rhomboëder stets aus den Krystallen, was für secundäre Formen sie auch haben mögen, nach den natürlichen Blätterdurchgängen aus ihnen gespalten werden kann. Das spec. Gewicht des Kalkspaths ist 2,65. Die kohlensaure Kalkerde von der anderen Form wird *Arragonit* genannt. Dieser kommt weniger oft vor, bildet sechsseitige Prismen und hat ein rectanguläres Ditetraëder zur Grundform. Sein spec. Gewicht ist 2,72. Wird ein Krystall erhitzt, so quillt er auf und zerfällt mehrentheils bei der geringsten Berührung zu Mehl. Es scheint diess eine Umlegung der kleinsten Theilchen von der Form des Arragonits in die des Kalkspaths zu sein *). — Die kohlensaure Kalkerde findet sich sehr häufig in der Asche vegetabilischer Substanzen. Auch macht sie einen Hauptbestandtheil der Harn-Concretionen pflanzenfressender Thiere aus. Sie ist ferner ein Bestandtheil der Menschen- und Thierknochen. Die Knochen der Säugethiere enthalten 5 bis 10 Proc. davon, aber bei den niederen Thierklassen vermehrt sich ihre Quantität in dem Grade, dass die harten Theile der niedrigsten Klassen fast ganz daraus bestehen.

Die kohlensaure Kalkerde ist in Wasser so gut wie un-

*) Diese Krystalle enthalten meistens ½ bis 3 Proc. kohlensaure Strontianerde, welche selbst gewöhnlich diese Form annimmt, und das Kalksalz bestimmt zu haben scheint, diese Form anzunehmen.

löslich, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Bei heftigem Glühen in offnem Feuer verliert sie die Kohlensäure und wird ätzend. Setzt man sie aber in verschlossenen Gefässen oder in stark zusammengedrücktem Zustande der Glühhitze aus, so lässt sie die Kohlensäure bei einer sonst zu deren Austreibung hinreichenden Temperatur nicht entweichen. In Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, löst sie sich auf, und bildet ein saures Salz, welches in allen unseren Quellwassern enthalten ist, und diesen die Eigenschaft ertheilt, zugleich auf Lackmus sauer und auf Fernambuk alkalisch zu reagiren. In dem Maasse, als die Kohlensäure abdunstet, setzt sich das neutrale Salz in microscopischen, durchsichtigen Krystallen auf das Gefäss ab. Wird eine Lösung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen, so scheidet sich die kohlensaure Kalkerde als voluminöse flockige Masse ab, welche nach einer Weile als ein unendlich feines, aus kleinen runden Krystallkörnern bestehendes Mehl zusammenfällt, welches nach dem Abfiltriren und Trocknen sich zwischen den Fingern fein anfühlt und nicht den mindesten Zusammenhang hat. Schüttelt man es mit destillirtem Wasser, so löst sich, nach Bucholz's Versuchen, etwas kohlensaurer Kalk auf und die Flüssigkeit wird durch oxalsaures Alkali getrübt, wiewohl 16- bis 24,000 Th. Wasser zur Auflösung erforderlich sind.

Wiewohl sich unter gewöhnlichen Umständen die kohlensaure Kalkerde ohne Krystallwasser absetzt, so kann sie doch damit verbunden erhalten werden, wenn man Kalkerdehydrat in einer concentrirten Lösung von Zucker, Milchzucker, Gummi oder Stärke auflöst und sie allmählig aus der Luft Kohlensäure anziehen lässt. Am leichtesten erhält man die Verbindung von 1 Th. Hydrat, 3 Th. Zucker und 6 Th. Wasser, die man zusammen kocht, filtrirt und alsdann auf einem flachen Gefäss an einem kühlen Ort stehen lässt. Schon nach 24 Stunden schwimmen eine Menge Krystalle auf der Oberfläche der Flüssigkeit und nach 14 Tagen ist gewöhnlich der ganze Kalkgehalt in wasserhaltige kohlensaure Kalkerde verwandelt, die klare, farblose, sehr spitze Rhomboëder, von 1,788 spec. Gewicht bei + 10°, bildet. Dieses Salz ist ohne Geschmack und in Wasser unlöslich. Es enthält 47,08 Proc. oder 5 At. Krystallwasser. Bei einer Temperatur, die noch nicht bis zu

+ 20° geht, erhält es sich, sowohl in der Luft als unter Wasser, unverändert; allein bei einer höheren Temperatur, besonders bei + 30°, verliert es das Wasser und verwandelt sich in der Luft in einen Brei, der allmählig zu einem weissen Pulver eintrocknet. In Wasser, so wie auch in Aether, zerfällt es bei dieser Temperatur zu einem Mehl. Zu Alkohol dagegen verhält es sich ganz anders. In kochendem wasserfreien Alkohol wird das Salz unklar und verliert 2 Atome Wasser. Die zurückbleibenden milchweissen Krystalle enthalten noch 34,8 Proc. oder 3 Atome Wasser, welches dieselben, aus dem Alkohol herausgenommen, leichter verlieren als die 5 Atome, so dass sich das Salz nicht mit Sicherheit über + 10° erhalten kann; allein bei und unter dieser Temperatur kann der Alkohol abgewaschen und das Salz getrocknet werden. Diese Verbindung ist von Becquerel entdeckt, ihr Verhalten aber von Pelouze ausgemittelt worden.

Nach Fuchs giebt es ein basisches Salz von Kohlensäure und Kalkerde, welches entsteht, wenn man gut gebrannte Kalkerde an der Luft Kohlensäure und Wasser anziehen lässt, so lange sie noch an Gewicht zunimmt, was anfangs stark, zuletzt aber langsam geschieht. Die Masse besteht nun aus 63,8 Kalkerde, 24,0 Kohlensäure und 12,2 Wasser, und kann entweder als ein wasserhaltiges basisches Salz, $\dot{Ca}^2\ddot{C} + \dot{H}$, oder als eine Verbindung von 1 At. neutralem Salz und 1 At. Hydrat, $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Ca}\dot{H}$, betrachtet werden. Wird die Verbindung bis zum gelinden Glühen erhitzt, so erhält man ein basisches Salz ohne Wasser, $\dot{Ca}^2\ddot{C}$. Dasselbe soll auch, nach Fuchs, erhalten werden, wenn man kaustische Kalkerde gelinde zwischen Kohlen glüht.

Kohlensaure Natron-Kalkerde. Dieses Doppelsalz ist krystallisirt zu Merida in Amerika gefunden worden. Boussingault, welcher dasselbe entdeckte, gab ihm, Gay-Lussac zu Ehren, den mineralogischen Namen *Gay-Lussit.* Nach Bauer setzt sich dieses Salz zuweilen in glänzenden Krystallkörnern aus Lösungen von kohlensaurem Natron ab, wenn man sie eine Zeit lang bei einer Temperatur von ungefähr + 3° stehen lässt. Nach Boussingault und Bauer besteht es aus $\dot{Na}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C} + 5\dot{H}$. So lange dieses Salz sein Krystallwasser enthält, wird es vom Wasser nicht zersetzt;

treibt man aber dieses durch Erhitzen aus, so zieht nachher Wasser das kohlensaure Natron aus und lässt die kohlensaure Kalkerde zurück. Nach Berthier kann man diese Verbindung durch Zusammenschmelzen beider Salze erhalten.

Nach demselben schmilzt kohlensaure Kalkerde auch mit schwefelsaurem Natron, und umgekehrt schwefelsaure Kalkerde mit kohlensaurem Natron zusammen, so wie man auch kohlensaure Kalkerde bei gelinder Hitze mit Chlorcalcium zusammenschmelzen kann.

Kohlensaure Baryt-Kalkerde, $\dot{Ba}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C}$, bildet ein in schiefen Prismen krystallisirtes Mineral, welches man *Baryto-Calcit* genannt hat. Künstlich konnte man diese Verbindung noch nicht hervorbringen. Pelouze löste die Hydrate von Kalkerde und Baryterde, von Kalkerde und Strontianerde, zusammen in Zuckersyrup auf, und liess die Auflösung aus der Luft Kohlensäure anziehen; es setzte sich nur wasserhaltige kohlensaure Kalkerde, und kein Doppelsalz ab.

Oxalsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{C}$. Dieses Salz kommt ziemlich häufig im Pflanzenreich vor; es ist z. B. in der Rhabarberwurzel enthalten, und auch viele Flechten enthalten beträchtliche Mengen davon. Zuweilen macht es einen Bestandtheil der menschlichen Blasensteine aus. Es ist ein in Wasser unlösliches, weisses Pulver; in einem Ueberschuss von Säure ist es in geringer Menge löslich. Auch von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wird es aufgelöst. Es enthält 12,22 Proc. oder 1 Atom Wasser, welches durch Hitze ausgetrieben werden kann. Die Oxalsäure hat zur Kalkerde eine stärkere Verwandtschaft als zu irgend einer anderen Basis. Daher kann dieses Salz nicht durch andere Säuren oder Basen zerlegt werden. Von den kohlensauren Alkalien aber wird es beim Digeriren zersetzt, indem es sich in kohlensaure Kalkerde umwandelt. Von einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali oder Natron wird es theilweise zersetzt. Wird dieses Salz bis zu $+ 150^{\circ}$ erhitzt, so wird es bei der geringsten Berührung so elektrisch, dass es in Folge seiner eigenen gegenseitigen Repulsion leicht aus dem Gefässe geworfen wird. Diese Eigenschaft behält es nach dem Erkalten, verliert sie aber, so wie es Feuchtigkeit anzieht. In der Glühhitze wird es, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas, in kohlensaure Kalkerde verwandelt.

Oxalsaure Kalkerde und Chlorcalcium bilden ein Doppelsalz, welches entsteht, wenn oxalsaure Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure von ungefähr 1,13 spec. Gewicht im Kochen aufgelöst wird. Aus der filtrirten Auflösung krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz. Die Krystalle werden auf Löschpapier gelegt und dieses öfters erneuert. Dieses Salz besteht, nach Fritsche, der es entdeckte, aus 1 Atom von jedem Salz und enthält 34,25 Proc. Krystallwasser, $= \dot{Ca}\ddot{Cl} + \dot{Ca}\ddot{C} + 7\dot{H}$. Bei gelinder Wärme verliert es 5 At. Wasser, die 2 übrigen entweichen erst bei + 130°. Die Krystalle zerfallen dabei nicht, sondern werden nur unklar. Das wasserfreie Salz ist noch wirkliches Doppelsalz und es scheidet sich nicht durch Zerfliessen Chlorcalcium daraus ab. Von Wasser aber wird es, sowohl im wasserfreien als im wasserhaltigen Zustande, zersetzt, indem Chlorcalcium allein ausgezogen wird.

Borsaure Kalkerde. Wird eine Lösung von neutralem borsauren Natron ($\dot{Na}\ddot{B}$) mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt, so dauert es sehr lange, bis sich der Niederschlag nicht wieder auflöst, besonders wenn die Flüssigkeiten warm sind. Setzt man dann so viel hinzu, dass der Niederschlag beständig zu werden anfängt, und lässt die Flüssigkeit erkalten, so sammelt sich auf dem Boden eine weiche klebrige Masse, ohne Zeichen von Krystallisation, an. Auch erhält man einen Niederschlag von borsaurer Kalkerde, wenn man eine Auflösung von Borax mit Kalkwasser vermischt, was wohl zu beachten ist, damit man nicht jede Fällung mit Kalkwasser aus der Lösung eines Salzes mit alkalischer Basis, ohne Ausnahme, für phosphorsaure oder kohlensaure Kalkerde halte.

Kieselsaure Kalkerde. Diese Verbindung findet sich als Mineral krystallisirt und wird *Tafelspath* genannt. Bei dem kieselsauren Natron habe ich bereits angeführt, dass kieselsaure Kalkerde einen Bestandtheil des Glases ausmacht.

Kieselsaure Kali-Kalkerde bildet ein in Quadratoctaëdern krystallisirtes Mineral, den *Apophyllit*. Es enthält 16 Proc. Wasser, und seine Zusammensetzung kann durch die Formel $\dot{K}\ddot{Si}^2 + 8\dot{Ca}\ddot{Si} + 16\dot{H}$ ausgedrückt werden.

Essigsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{A}$, bildet nadelförmige, seidenglänzende Krystalle, die leicht verwittern, sich aber sonst

nicht an der Luft verändern. Bei + 100° verwandeln sie sich in ein weisses, wasserfreies Salzpulver. Ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol.

Essigsaure Kalkerde mit Chlorcalcium, $\dot{Ca}\dot{Cl} + \dot{Ca}\bar{A}$, ist ein Doppelsalz, welches man, nach Fritsche, erhält, wenn die beiden Salze zu gleichen relativen Atomgewichten in Wasser gelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen wird, wobei das Salz in grossen, luftbeständigen Krystallen anschiesst, die 39,85 Proc. oder 10 Atome Wasser enthalten, welches sie bei + 100° ganz verlieren. In Wasser ist dieses Salz leichtlöslich.

Weinsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{T}$, ist ein in Wasser sehr schwerlösliches, gewöhnlich pulverförmiges Salz, welches vermittelst freier Säure etwas leichter löslich wird und krystallisirt erhalten werden kann. Löst man es in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf und sättigt alsdann letztere mit Ammoniak, so schlägt es sich nicht sogleich nieder, sondern setzt sich erst nach einigen Stunden in kleinen glänzenden Krystallen ab. Wenn man durch Sättigung der freien Säure im Weinstein mittelst anderer Basen Doppelsalze bildet, so bleibt die im Weinstein gewöhnlich enthaltene weinsaure Kalkerde anfänglich aufgelöst und setzt sich erst beim Abdampfen in langen, federförmigen Krystallen ab. Zuweilen findet sich dieses Salz in grösseren durchsichtigen Krystallen auf dem rohen Weinstein, so wie er sich in den Fässern absetzt, aufsitzend. Es enthält 27,49 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser. Uebergiesst man weinsaure Kalkerde mit kaustischem Alkali oder vermischt weinsaures Kali mit Kalkerdehydrat, so erhält man eine Auflösung, die beim Erhitzen unklar wird und, bei einiger Concentration, zu einer kleisterartigen, steifen Masse gesteht. Beim Erkalten wird sie wieder klar und flüssig.

Zweifach-weinsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{T}^2$, oder vielleicht richtiger $\dot{Ca}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$, erhält man, nach Dulk, wenn das noch nasse neutrale Salz in verdünnter und warmer Weinsäure aufgelöst und die Lösung abgedunstet wird, wobei das Salz in schiefen 4seitigen Prismen mit 4flächiger Zuspitzung anschiesst. Bei + 45° braucht es 140 Theile Wasser zur Auflösung.

Weinsaure

Weinsaure Natron-Kalkerde entsteht durch Fällung einer Auflösung von weinsaurem Kali-Natron mit Chlorcalcium. Im Wasser ist dieses Doppelsalz wenig löslich.

Brenzweinsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dot{T}$, ist schwer auflöslich und setzt sich nach einer Weile ab, wenn man das Kalisalz mit aufgelöstem Chlorcalcium vermischt. Aus einer kochendheiss gemachten Lösung in Wasser kann es, nach Gruner, in feinen, glänzenden, in der Luft verwitternden Nadeln erhalten werden. Giesst man die Säure auf kohlensaure Kalkerde, so sättigt sie sich nicht damit, sondern es entsteht eine Auflösung von *zweifach-saurem Salz*, welches beim Abdampfen zuerst etwas neutrales Salz absetzt, und dann zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet.

Citronensaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{C}$, schlägt sich nieder, wenn eine Auflösung von Chlorcalcium mit aufgelöstem, neutralem, citronensaurem Natron vermischt wird. Anfangs löst sich der Niederschlag auf, wird aber nachher beständig. Er bildet ein weisses Pulver, welches 1 Atom Krystallwasser enthält, das es bei $+ 100^0$ verliert. Im Wasser ist es in sehr geringem Grade löslich.

Saure citronensaure Kalkerde. Es giebt 3 Arten davon. Wird verdünnte Citronensäure mit mehr citronensaurer Kalkerde, als sie auflösen kann, digerirt und dann abgedampft, so bilden sich nach gehöriger Concentration blättrige Krystalle, die $\dot{Ca}^2\bar{C}^3$, oder *anderthalb-citronensaure* Kalkerde zu sein scheinen; sie sind indessen nicht analysirt, weil sie sich nicht ohne Zersetzung abwaschen lassen. Nach dem Abwaschen hinterlassen sie ein pulverförmiges Salz, welches, gleich der mit überschüssiger Citronensäure digerirten citronensauren Kalkerde, $\dot{Ca}^4\bar{C}^5 + \dot{H}$ ist, d. h. die Citronensäure enthält darin, wie in dem entsprechenden Barytsalz, 5mal den Sauerstoff der Base. Bei $+ 100^0$ geht die Hälfte des Wassers fort, so dass das zurückbleibende Salz auf 2 Atome nur 1 Atom Wasser enthält. Die Flüssigkeit, woraus das blättrige Salz krystallisirt ist, enthält *zweifach-citronensaure Kalkerde*, $\dot{Ca}\bar{C}^2$, und giebt eine durchsichtige, gummiähnliche Masse, die nach völligem Austrocknen undurchsichtig und durchaus krystallinisch wird.

Aepfelsaure Kalkerde. 1. *Neutrale*, $\dot{Ca}\bar{M}$, lässt sich im Wasser schwer auflösen. Eine kochendheisse Auflösung schiesst beim Erkalten in kleinen Krystallkörnern an. Sie braucht zu ihrer Auflösung 147. Th. kaltes und 65 Th. kochendes Wasser. Setzt man mehr äpfelsauren Kalk zu, als das Wasser auflösen kann, und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Kochen, so schmilzt der Ueberschuss zu einer harzähnlichen Masse. Die äpfelsaure Kalkerde wird, nach v. Grotthuss, in solchem Wasser leicht aufgelöst, welches andere Salze, z. B. Salpeter, Salmiak, Chlorcalcium, Kochsalz u. s. w., enthält. 2. *Saure äpfelsaure Kalkerde* wird erhalten, wenn das neutrale Salz mit Säure übersättigt wird. Sie trocknet zu einem durchscheinenden Firnisse ein, der sich durch seine Leichtlöslichkeit im Wasser und seine Unlöslichkeit im Alkohol von allen anderen vegetabilischen Kalksalzen unterscheidet. Sie gleicht im Ansehen dem Gummi, und hat eine hellgelbe, bisweilen bräunliche Farbe. Sie findet sich in verschiedenen Pflanzen, z. B. im Hauslauche und in einigen Arten Sedum. Das Angeführte gilt nur für das aus den Pflanzen gezogene Salz; nach Braconnot krystallisirt das mit reiner Säure bereitete Salz in sechsseitigen Prismen.

Aepfelsaure Kali-Kalkerde wird, nach Braconnot, erhalten, wenn man zu einer lauwarmen Auflösung von neutraler äpfelsaurer Kalkerde etwas kaustisches Kali mischt. Es schlägt sich dabei ein basisches Doppelsalz nieder, und in der Auflösung bleibt ein saures zurück, welches zu einer gummiartigen Masse eintrocknet.

Aepfelsaure Ammoniak-Kalkerde entsteht, wenn das Kalksalz mit äpfelsaurem Ammoniak vermischt und abgedampft wird. Es verfliegt etwas Ammoniak, und es bleibt ein saures, gummiartiges Doppelsalz zurück.

Bernsteinsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{S}$, krystallisirt in Nadeln, verändert sich nicht an der Luft und ist im Wasser nur wenig löslich.

Ameisensaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{F}$, schiesst in Krystallen an, die an der Luft unveränderlich sind, auf einer warmen Stelle aber zu einem weissen Pulver zerfallen. Sie löst sich in 8 Th. kaltem Wasser auf.

Knallsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dot{Cy}$, ist schwerlöslich, bildet

kleine Krystalle, deren Auflösung alkalisch reagirt. In der Wärme werden sie gelb; sie explodiren wie die anderen.

Selensaure Kalkerde, Ċa S̈e. Dieses Salz gleicht so vollkommen dem Gyps, dass sie im Aeusseren nicht von einander zu unterscheiden sind. Es hat dieselbe Krystallform, denselben Grad von Löslichkeit, und enthält 16,4 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser, wie der Gyps.

Selenigsaure Kalkerde. 1. *Neutrale*, Ċa S̈e, ist schwer auflöslich und wird niedergeschlagen, wenn kohlensaurer Kalk in seleniger Säure aufgelöst wird. Getrocknet, ist es krystallinisch und zart anzufühlen, ganz so wie gefällte kohlensaure Kalkerde. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas sehr stark an, und es entsteht ein Aufblähen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, die sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so dass das geschmolzene Salz ausläuft. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selenigsaurer Talkerde und selenigsaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, die ich nicht recht erklären kann. 2. *Zweifach-selenigsaure Kalkerde*, Ċa S̈², ist im Wasser auflöslich und schiesst bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. Kaustisches Ammoniak zieht die überschüssige Säure aus; diese verliert das Salz ebenfalls, wenn es geglüht wird.

Tellursaure Kalkerde, Ċa T̈e, wird als eine weisse, flockige Masse gefällt. Aus ihrer Auflösung in kochendem Wasser bleibt sie nach dem Verdunsten des Wassers pulverförmig zurück.

Tellurigsaure Kalkerde. 1. Das *neutrale* Salz, Ċa T̈e, auf nassem Wege entstanden, ist ein weisser, flockiger Niederschlag. In vielem hinzugegossenen Wasser ist er löslich, und noch löslicher in kochendheissem Wasser, nach dessen Verdunstung das Salz als eine weisse Erde zurückbleibt. Auf trocknem Wege bereitet, bildet es eine in der Schmelzhitze des Silbers unschmelzbare, weisse Masse. 2. *Zweifach*, Ċa T̈², schmilzt in der Weissglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem undurchsichtigen Kuchen, der aus glimmerähnlichen, leicht auseinander drückbaren Schuppen besteht. —

3. *Vierfach*, $\dot{Ca}\ddot{T}^4$, schmilzt etwas leichter als das vorhergehende, und wird, wie dieses, beim Erstarren glimmerartig. Im Schmelzen raucht das Salz, weil sich Säure verflüchtigt.

Arseniksaure Kalkerde. Das *neutrale* Salz, $\dot{Ca}^2\ddot{As}$, wird auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaassregeln, wie das Barytsalz, erhalten. Es kommt in der Natur in kleinen nadelförmigen Krystallen, oder in einer verworrenen Masse vor. Es ist dann nicht selten von etwas arseniksaurem Kobaltoxyd rosenroth gefärbt. Es wird in der Mineralogie *Pharmacolith* genannt. Dieses Salz enthält 24 Proc. oder 6 Atome Krystallwasser. *Zweifach*, $\dot{Ca}\ddot{As}$, ist im Wasser auflöslich und kann in Krystallen erhalten werden. *Halbbasische*, $\dot{Ca}^3\ddot{As}$, ist unauflöslich; wird durch Ammoniak gefällt. Die Arseniksäure giebt mit der Kalkerde nicht so verschiedenartig zusammengesetzte Salze, wie die Phosphorsäure.

Basische arseniksaure Ammoniak-Kalkerde, $\dot{Ca}^2\ddot{As} + \dot{N}H^3 + 14\dot{H}$, wird, nach Wach, erhalten, wenn eine warme Lösung von arseniksaurem Ammoniak, mit Ueberschuss an Basis, mit einer ebenfalls warmen Lösung von salpetersaurer Kalkerde vermischt wird. Beim Erkalten krystallisirt das basische Salz in kleinen rhomboëdrischen, treppenartig übereinander gelagerten Tafeln. In Wasser ist es so schwerlöslich, dass es aus kalt vermischten Auflösungen sogleich niedergeschlagen wird. Enthält die Arseniksäure arsenige Säure, so bleibt die arsenigsaure Kalkerde in der Flüssigkeit aufgelöst, was ein Trennungsmittel beider abgiebt.

Arsenigsaure Kalkerde, $\dot{Ca}^2\ddot{As}$, ist unauflöslich, zumal wenn Kalkerde im Ueberschuss vorhanden ist. Für gerichtlich medicinische Untersuchungen ist zu erinnern, dass sie sich nicht niederschlägt, wenn die Flüssigkeit Ammoniaksalze enthält, und nach Gieseke's Versuchen wird das schon einmal gefällte Salz von salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak, so wie von Chlorammonium, aufgelöst; aber von kohlensaurem und phosphorsaurem Ammoniak wird es zersetzt, ohne aufgelöst zu werden. Das gefällte Salz enthält chemisch gebundenes Wasser und ist in Säuren sehr leicht auflöslich.

Chromsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{Cr}$, ist im Wasser leicht auf-

löslich und giebt bei der Abdampfung seidenglänzende Krystallschuppen von gelbbrauner Farbe.

Vanadinsaure Kalkerde. Das *neutrale* Salz, $\dot{Ca}\ddot{V}$, ist noch auflöslicher als das Strontiansalz. Man erhält es, wenn man ein Gemisch von salpetersaurer Kalkerde und vanadinsaurem Ammoniak bei gelinder Wärme abdampft. Es bildet eine weisse Krystallkruste. Aus dieser Auflösung wird es durch Alkohol nur unvollständig niedergeschlagen. Die *zweifach-vanadinsaure Kalkerde* ist in Wasser sehr auflöslich, und giebt beim freiwilligen Verdunsten grosse Krystalle von schöner orangerother Farbe, ähnlich dem entsprechenden Natronsalze, die aber nicht verwittern.

Molybdänsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{Mo}$, ist im Wasser unauflöslich und wird beim Vermischen eines auflöslichen Kalksalzes mit molybdänsaurem Alkali gefällt.

Wolframsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{W}$, verhält sich auf gleiche Weise. Sie kommt im Mineralreich krystallisirt vor. Sie wurde von Cronstedt, der sie zuerst auffand, wegen ihrer Schwere, Tungstein (Schwerstein) genannt, und dieser Name veranlasste dann den Namen für das Metall in der englischen und fanzösischen Nomenclatur.

Antimonsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{Sb}$, ist sehr wenig im Wasser auflöslich, und bildet, wenn man sie durch doppelte Zersetzung erhält, ein Krystallmehl, welches sich an die Wände des Gefässes gerade wie kohlensaure Kalkerde ansetzt.

Antimonigsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dddot{Sb}$, ist unauflöslich.

Tantalsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{Ta}$, ebenfalls. Im Mineralreich kommt sie in Verbindung mit tantalsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul vor.

Titansaure Kalkerde, verbunden mit mehreren anderen titansauren Salzen, bildet ein octaëdrisch krystallisirtes Mineral, den *Pyrochlor*. Eine *saure titansaure Kalkerde*, verbunden mit *kieselsaurer Kalkerde*, bildet ein anderes krystallisirtes Mineral, den *Sphen* oder *Titanit*. Nach L. Gmelin besteht derselbe aus 33,5 Th. Kalkerde, 28,5 Th. Titansäure und 38 Th. Kieselsäure, was sich keiner Zusammensetzung nach bestimmten Verhältnissen nähert.

C. Schwefelsalze von Calcium.

Calcium-Sulfhydrat, $\acute{C}a\acute{H}$. Es wird durch Auflösung von Kalkerdehydrat oder von Schwefelcalcium in Schwefelwasserstoff erhalten. Bei einem gewissen Grade von Sättigung hört die Absorption des Gases auf, wenn auch noch Hydrat unaufgelöst vorhanden ist, und es ist beständiges Umrühren nöthig, wenn noch weiter etwas aufgenommen werden soll. Die erhaltene Auflösung kann nicht krystallisirt erhalten werden, weder durch Abdampfung in Wasserstoffgas, noch im luftleeren Raume. Sie lässt sich zu einem bedeutenden Grade concentriren; sobald aber das Salz sich abzusetzen anfangen will, entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und Schwefelcalcium schiesst in seidenglänzenden Prismen an. Wird die Salzmasse eingetrocknet, so bläht sie sich beim Eintrocknen durch Entwickelung des Gases auf, und man bekommt eine unregelmässige Masse von Schwefelcalcium, woraus Manganchlorür nicht die geringste Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wird Schwefelwasserstoff durch Kalkerdehydrat geleitet, so wird das Gas absorbirt, es wird Schwefelcalcium gebildet, die Masse wird nass und enthält eine Auflösung von Sulfhydrat in dem abgeschiedenen Wasser; aber wie lange man auch das Gas durch diese Masse leitet, so bekommt man das feste Schwefelcalcium doch nicht in Sulfhydrat verwandelt. Dieses scheint demnach nicht in fester Gestalt erhalten werden zu können. Wird eine gesättigte Auflösung von Chlorcalcium mit einer concentrirten Auflösung von Kalium-Sulfhydrat vermischt, so entsteht ein schleimiger Niederschlag, und es wird Schwefelwasserstoffgas mit Aufbrausen entwickelt. Aus der Auflösung kann das Salz nicht durch Erkältung angeschossen erhalten werden. — Calcium-Sulfhydrat, in einer von Kohlensäure freien Atmosphäre abgedampft, setzt lange, gelbe Prismen von Zweifach-Schwefelcalcium ab.

Calcium-Sulfocarbonat, $\acute{C}a\acute{\acute{C}}$, wird am besten erhalten, wenn Schwefelcalcium (aus Gyps mit Kohle reducirt) mit etwas Wasser und Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss vermischt und bei $+ 30^0$ in einer angefüllten Flasche digerirt wird, bis alles Schwefelcalcium aufgelöst ist. Es entsteht eine sehr tief rothe Auflösung, welche beim Aufbewahren in

verschlossenen Gefässen dunkler wird. Im luftleeren Raume abgedampft, giebt sie eine gelbbraune Salzmasse mit deutlichen Anzeigen von Krystallisation. Völlig in der Wärme eingetrocknet, wird sie hell citronengelb, aber wieder in's Braungelbe ziehend, wenn sie Feuchtigkeit aufnimmt. Bei dem Wiederauflösen im Wasser hinterlässt sie ein basisches, brandgelbes Salz unaufgelöst. Es hat einen mehr hepatischen Geschmack. Es bildet sich immer, wenn man bei Bereitung des Salzes nicht Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss hat. Das neutrale Salz ist in Alkohol leicht löslich. Bei dem Kochen zersetzt es sich und setzt kohlensaure Kalkerde ab.

Calcium-Sulfocyanhydrat, $\dot{Ca} + \dot{H}\dot{C}y$, entsteht durch Zersetzung des Ammoniumsalzes durch Kalkwasser, mit den bei dem Kaliumsalze angeführten Vorsichtsmaassregeln. Im luftleeren Raume abgedampft, giebt es eine durchsichtige, gummiartige Masse, welche schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Calcium-Sulfotellurit, zweifach-basisches, $\dot{Ca}^3\ddot{Te}$, wird wie das Strontiumsalz dargestellt. Es trocknet zu einer gelben, nicht krystallinischen Masse ein, die sich schnell an der Luft zersetzt.

Calcium-Sulfarseniat. 1. *Neutrales*, $\dot{Ca}^2\dddot{As}$, gleicht völlig dem Bariumsalze; es trocknet zu einem klaren, wenig gefärbten Syrup ein, der bei weiterer freiwilliger Verdunstung an den Rändern gelb wird und endlich zu einer gelben, undurchsichtigen Masse erhärtet, welche bei $+ 60^0$ ihr Wasser verliert; in der Luft zieht sie es wieder an, schwillt dabei auf, springt und löst sich vom Glase ab. Eine syrupsdicke Auflösung, mehrere Tage lang einer Temperatur von $- 10^0$ ausgesetzt, schiesst nicht in Krystallen an und gefriert auch nicht. 2. *Halb-basisches*, $\dot{Ca}^3\ddddot{As}$, ist im Wasser leichtlöslich und krystallisirt nicht. Es entsteht, wenn das neutrale mit Schwefelcalcium im Ueberschuss digerirt und die filtrirte Auflösung abgedampft wird. Auch erhält man es bei dem Vermischen der Auflösung mit Alkohol, wobei es sich entweder in Gestalt eines Syrups oder als ein Pulver absetzt, je nach ungleichem Wassergehalt. Das neutrale Salz wird von Alkohol aufgelöst und lässt nur dann basisches Salz fallen, wenn die Auflösung solches enthält. Weder auf diese

Weise, noch durch Kochen mit Arseniksulfid im Ueberschuss kann man ein zweifaches Salz hervorbringen. — Wird neutrales Salz destillirt, so erhält man bei Glühhitze einen farblosen Rückstand, der ein überbasisches Salz ohne Wasser zu sein scheint. Bei dem Glühen in der Luft wird es in Gyps zersetzt, dessen Gewicht fast gleich ist mit dem des angewendeten Salzes; aber diese Zersetzung geht nur sehr schwer, und es hält noch nach langem Glühen einen Antheil Arseniksulfid zurück.

Calcium-Sulfarsenit, $\acute{C}a^2\overset{'''}{\dot{A}}s$, wird am leichtesten erhalten, wenn arseniges Sulfid mit Kalkerdehydrat und Wasser macerirt wird, wobei die sich zugleich bildende arsenigsaure Kalkerde unaufgelöst bleibt. Die Auflösung ist farblos und giebt bei dem freiwilligen Verdampfen feine federartige Krystalle von einem basischen Salze, zwischen welchen das neutrale zu einer nicht krystallisirten braunen Masse eintrocknet. — Wird das neutrale Salz mit mehr arsenigem Sulfid macerirt, so nimmt es noch eine Portion davon auf und wird gelb, fängt aber bald an, ein braunes Pulver abzusetzen. Wird es nun der freiwilligen Verdampfung überlassen, so wird es nach und nach hell rothbraun und lässt bei dem Auflösen Hyposulfarsenit zurück, während sich Sulfarsenit auflöst. Wird diese Auflösung vor dem Abdampfen mit Alkohol gefällt, so wird der Niederschlag nach einigen Augenblicken braun. — Setzt man Alkohol zu einer filtrirten Auflösung eines Salzes mit Ueberschuss an Schwefelcalcium, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aus 29,80 Schwefelcalcium, 33,55 arsenigem Sulfid und 36,65 Wasser besteht, woraus hervorgeht, dass die basischen Salze des arsenigen Sulfids die Radikale der Säure und der Base in denselben relativen Verhältnissen enthalten, wie die Sulfarseniate und Oxarseniate. Das Wasser darin enthält 5mal so viel Sauerstoff, als das Calcium zur Oxydation bedarf. Dieses Salz ist also $\acute{C}a^3\overset{'''}{\dot{A}}s + 15\dot{H}$. — Die spirituöse Auflösung enthält kein Zweifach-Sulfarsenit, sondern das neutrale.

Calcium-Hyposulfarsenit, $\acute{C}a\dot{A}s$, ist ein in Wasser unauflösliches rothbraunes Pulver.

Calcium-Sulfomolybdat, $\acute{C}a\overset{'''}{\dot{M}}o$, auf gleiche Weise wie das Bariumsalz dargestellt, giebt ein übersättigtes Salz, wel-

ches beim Erkalten der kochendheiss filtrirten Auflösung anschiesst. Es besteht aus feinen, kurzen, glänzenden, zinnoberrothen, durchsichtigen Krystallnadeln, welche sich nicht in der Luft oder bei dem Erhitzen bis zu + 100° verändern. Chlorwasserstoffsäure schwärzt sie durch Abscheidung von Molybdänsulfid. — Aus der erkalteten Flüssigkeit, worin sich diese Krystalle gebildet haben, erhält man bei dem Abdampfen neue Portionen von Krystallen, und es bleibt endlich die neutrale Verbindung zurück, welche zu einem dunkelrothen, durchscheinenden Firniss eintrocknet.

Calcium-Hypersulfomolybdat, $\dot{Ca}\,''''\dot{Mo}$, schlägt sich nicht sogleich bei dem Vermischen des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium nieder. Fügt man aber Alkohol zu, so trübt sich die Flüssigkeit schwach und nach zwölf Stunden hat sich ein zinnoberrothes, im Wasser schwerlösliches Pulver abgesetzt.

Calcium-Sulfowolframiat, $\dot{Ca}\,'''\dot{W}$. Es wird wie das Bariumsalz erhalten. Es trocknet zu einer blassgelben Masse ein, ist leicht in Wasser und auch in geringer Menge in Alkohol löslich. Mit überschüssigem Sulfid bildet es eine röthlich braune Masse, die ebenfalls nicht krystallisirt. Ammoniak bringt in der Lösung dieses Salzes einen hellgelben, pulverförmigen Niederschlag hervor, der ein basisches Salz ist.

VIII. Salze von Magnesium.

Die Magnesium-Salze zeichnen sich durch einen eigenen bitteren und unangenehmen, von dem anderer Salze durchaus verschiedenen Geschmack aus. Von den zweifach-kohlensauren Alkalien werden sie gar nicht gefällt und nur unvollständig von den einfach-kohlensauren bei gewöhnlicher Temperatur. Ammoniak fällt aus neutralen Salzen einen Theil der Talkerde, deren Menge von dem Ueberschuss des zugesetzten Ammoniaks abhängt. Verdünnte Auflösungen, mit freier Säure oder mit einem Ammoniaksalze in einiger Menge versetzt, werden nicht von kaustischem Ammoniak gefällt, wenn es nicht in sehr grossem Ueberschuss zugesetzt wird. Das zuverlässigste Reagens für Magnesium ist basisches phosphorsaures Ammoniak, wie ich bei der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde zeigen werde. Magnesiumsalze, vor dem Löthrohr mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd geglüht, werden schwach

rosenroth, wenn sie nicht zugleich eine fremde Basis enthalten.

A. Haloïdsalze von Magnesium.

Chlormagnesium (salzsaure Talkerde), Mg Cl. In wasserfreiem Zustande erhält man es, wenn man Chlorgas oder Chlorwasserstoffsäuregas über glühende Talkerde leitet. Im ersteren Falle wird Sauerstoffgas entwickelt, im zweiten Wasser gebildet. Man erhält es ferner, wenn man Talkerde mit ihrem doppelten Gewicht Salmiak innig vermischt und in einer Retorte zuletzt bis zum Glühen erhitzt, oder endlich nach dem bereits im II. Bd. pag. 367 angegebenen Verfahren. Es ist ziemlich leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer grossblättrig krystallinischen, perlmutterglänzenden Masse, die an der Luft sehr schnell zerfliesst und sich mit starker Erhitzung in Wasser auflöst. Diese Auflösung lässt sich aber nicht ohne Zersetzung des Salzes eintrocknen. Auf nassem Wege erhält man es sowohl durch Auflösung von Talkerde in Chlorwasserstoffsäure, als auch dadurch, dass man 2 Th. schwefelsaure Talkerde nebst 1 Th. Kochsalz in $4\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser auflöst und so lange abdampft, bis noch 4 Th. Flüssigkeit übrig sind, alsdann aber die Lösung einer Temperatur von — 3^0 aussetzt. Dabei krystallisirt schwefelsaures Natron heraus, das gebildete Chlormagnesium aber bleibt in der Auflösung. Aus dieser kann es, wiewohl nur schwierig, mit Wasser verbunden in feinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Ihr Wassergehalt beträgt 39,43 Proc. oder 5 Atome. Es hat einen bitteren Geschmack, und bedarf zu seiner Auflösung 0,273 Th. kochendes und 0,658 Th. kaltes Wasser, und 2 Th. Alkohol. Bei dem Eintrocknen verliert die Auflösung Chlorwasserstoffsäure, und beim Glühen der Masse an der Luft bleibt fast reine Talkerde zurück. Glüht man sie in einer Retorte, so erhitzt sie sich nachher noch schwach mit Wasser; sie enthält noch Chlor, ist aber nun in Wasser unlöslich. Diesen Umstand hat man bei Mineral-Analysen zur Trennung der Kalkerde von der Talkerde zu benutzen versucht, auf die Art, dass man das Gemenge der Erden in Chlorwasserstoffsäure auflöst, abdampft und glüht, worauf die Talkerde in Wasser unlöslich zurückbleibt; allein diese Methode ist nicht genau genug. — Chlor-

magnesium ist im Meerwasser und in dem Wasser sehr vieler Quellen enthalten.

Magnesium-Kaliumchlorür. Diese Verbindung krystallisirt aus der vermischten und concentrirten Auflösung der beiden Salze in irregulären Octaëdern. Sie besteht aus 1 At. Chlorkalium, 2 Atomen Chlormagnesium und 12 At. Wasser, $K\dot{C}l + 2Mg\dot{C}l + 12\dot{H}$. Von Wasser wird sie zersetzt. An der Luft zerfliesst das Chlormagnesium allein, indem es sich von dem Chlorkalium trennt und dieses pulverförmig zurücklässt.

Magnesium-Ammoniumchlorür ist krystallisirbar, in der Luft unveränderlich und in 6 Th. Wasser auflöslich.

Chromsaures Chlormagnesium, $Mg\dot{C}l + 2\ddot{C}r$, ist ein zerfliessliches Salz.

Brommagnesium, MgBr, ist ein zerfliessliches Salz, welches, wie das Chlorür, beim Abdampfen etwas Bromwasserstoffsäure verliert und sich in ein basisches Salz verwandelt.

Jodmagnesium, MgI. Es ist nur in Verbindung mit Wasser bekannt. Es krystallisirt schwierig, zerfliesst in der Luft, wird bei dem Eintrocknen zersetzt unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Talkerde. Vermischt man eine Auflösung davon mit jodsaurer Talkerde, so entsteht ein kermesbrauner Niederschlag, den man als eine Verbindung von Jod mit Talkerde betrachtet hat, der aber eben so gut ein mit Talkerde gemengtes Jodid von Magnesium sein kann. Wird er nach dem Trocknen erhitzt, so geht Jod weg und Talkerde bleibt zurück. Wird er mit Wasser gekocht, so erhält man wieder jodsaure Talkerde, Jodmagnesium und etwas Talkerde bleibt ungelöst.

Fluormagnesium, MgF, ist im Wasser, so wie in einem Ueberschusse von Fluorwasserstoffsäure unlöslich. Im Glühen wird es nicht zersetzt.

Borfluormagnesium, $MgF + BF^3$, ist im Wasser leicht auflöslich und schiesst bei dem Abdampfen in gelinder Wärme in grossen prismatischen Krystallen an. Es schmeckt bitter, wie die Magnesium-Salze überhaupt.

Kieselfluormagnesium, $3MgF + 2SiF^3$, ist ein im Wasser leicht auflösliches Salz, welches nach dem Abdampfen eine durchsichtige, gummiartige Masse bildet, die sich ohne Rück-

stand im Wasser auflöst. Im Mineralreich kommt unter dem Namen *Chondrodit* eine Verbindung von basischem Fluormagnesium mit kieselsaurer Talkerde vor.

Titanfluormagnesium ist im Wasser leicht auflöslich, und schiesst bei dem freiwilligen Abdampfen in langen, nadelförmigen Krystallen an, die sich nicht wieder vollkommen im Wasser auflösen.

Tantalfluormagnesium wird bei dem Abdampfen zersetzt, und setzt eine schwer auflösliche Verbindung von noch nicht untersuchter Zusammensetzung ab.

Cyanmagnesium, $\dot{Mg}Cy$, bildet sich durch Auflösen von Talkerdehydrat in Cyanwasserstoffsäure. In fester Form ist es unbekannt, es zersetzt sich sowohl durch die Wärme bei dem Abdampfen als auch durch die Kohlensäure der Luft.

B. Sauerstoffsalze von Magnesium.

Schwefelsaure Talkerde, Englisches-, Bitter-, Seidschützer-, Seidlitzer-, Epsom-Salz, $\dot{Mg}\dot{S}$. Dieses Salz kommt im Meerwasser und in verschiedenen Quellen, z. B. zu Epsom in England, bei Seidlitz und Seidschütz in Böhmen, vor, aus welchen es durch Einkochen gewonnen wird. Dasjenige, welches im Handel vorkommt, wird, wegen eines beigemengten Antheils von Chlormagnesium, an der Luft gern feucht. Das gereinigte Salz bildet rechtwinklige, 4seitige Prismen, und hat dagegen eher eine Neigung zum Verwittern. Haidinger und Mitscherlich haben gezeigt, dass dieses Salz, wenn es unter $+15^0$ krystallisirt, die erwähnten Krystalle bildet, die zum prismatischen System gehören, dass es aber, bei $+25^0$ bis 30^0 krystallisirt, eine ganz andere Form annimmt, die zum hemiprismatischen System gehört. In beiden Formen enthält es dieselbe Menge von Krystallwasser; erhitzt man aber die bei $+30^0$ gebildeten Krystalle bis zu $+51^05$, so werden sie plötzlich undurchsichtig und bröcklig, ohne Krystallwasser zu verlieren, wobei sich die kleinsten Theilchen zu der dem prismatischen System angehörenden Form umsetzen (siehe schwefelsaures Nickeloxyd). — 100 Th. Wasser von 0^0 Temperatur lösen 25,76 Th. des krystallisirten Salzes auf, und für jeden Grad darüber 0,47816 Th. mehr. Im Feuer zerfliesst es erst in seinem Krystallwasser, und trocknet sodann ein. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt es

zu einem Email. Es enthält 50,90 Proc. oder 7 Atome Krystallwasser. Wenn man 1 Theil reine Talkerde mit 4 Theilen rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure übergiesst und schnell umrührt, so kommt die Masse, nach Westrumb's Versuchen, zum Glühen. Von einer verdünnten Säure wird die geglühte Erde nur langsam aufgelöst. Dieses Salz wird in der Heilkunde viel gebraucht, und ist unter allen Salzen das beste Abführungsmittel. Das meiste wird jetzt aus kieselerdehaltigem Talkschiefer in der Nachbarschaft von Nizza in Italien, und zwar auf die Weise bereitet, dass man das Gestein röstet, einige Zeit der Luft aussetzt, dann auslaugt und hierauf das Salz krystallisiren lässt. Das auf diese Art bereitete und in den Handel kommende Salz, welches oft ohne weitere Reinigung in der Heilkunde benutzt wird, ist ganz unrein. Mengt man z. B. eine Auflösung desselben mit einer geringen Menge von Alkali, so erhält man einen grünlichen Niederschlag, der an der Luft gelb wird und Eisenoxyd ist. Lässt man Schwefelwasserstoffgas durchstreichen, so erhält man einen geringen, schwarzen oder braunen Niederschlag von Schwefelkupfer. Diese Verunreinigungen rühren von dem im Talkschiefer eingesprengten Schwefelkies und Kupfererz her. Um das Salz davon zu reinigen, muss dasselbe lange gelinde an der Luft geglüht werden, wobei die Eisen- und Kupfersalze mit einem unbedeutenden Antheile des Talksalzes zersetzt werden; nachher wird das Salz wieder in kochendheissem Wasser aufgelöst und krystallisirt. Es ist rein, wenn Galläpfelaufguss die Auflösung weder purpurroth, noch schwarz färbt. Das englische Salz findet man nach dem Krystallisiren des Alauns in dessen Mutterlauge, und schon Bergman bemerkte, dass diese soviel davon enthalte, dass die Produktion eines einzigen Alaunwerks ganz Europa damit versorgen könnte. Diese Idee hat den Direktor Gustav af Uhr aufmerksam gemacht und ihn veranlasst, bei dem Alaunwerke zu Garphyttan eine Fabrikation von englischem Salze einzurichten, welches seiner Reinheit wegen, und nach dem Zeugnisse der Aerzte, selbst in Hinsicht des medicinischen Gebrauchs, das ausländische bei Weitem übertrifft. Es scheint aber, dass Bergman sich in Hinsicht der Menge dieses Salzes in der Mutterlauge des Alauns sehr geirrt hat. — Wenn man eine Auflösung dieses Salzes mit kaustischem Ammoniak in grossem Ueberschuss versetzt,

so fällt ein körniges Hydrat nieder, welches 1,6 Proc. Schwefelsäure enthält, die nicht ausgewaschen werden kann. Ob es ein basisches Salz ist?

Schwefelsaure Kali-Talkerde, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{M}g\ddot{S}$, ist ein Doppelsalz, welches man durch Auflösung von 2 Theilen schwefelsaurem Kali und 1 Th. schwefelsaurer Talkerde in Wasser und durch Abdampfung zum Krystallisiren erhält. Die Krystalle dieses Salzes haben eine sehr zusammengesetzte Form, verändern sich nicht in der Luft, und enthalten 26,7 Proc. oder 12 Atome Wasser.

Schwefelsaure Natron-Talkerde, $\dot{N}a\ddot{S} + \dot{M}g\ddot{S}$, schiesst in rhomboëdrischen Krystallen an, verändert sich nicht in der Luft, zerknistert bei dem Erhitzen, schmilzt aber nicht. Dieses Salz enthält 29 Proc. oder 6 Atome Krystallwasser. Es ist in 3 Th. kaltem Wasser auflöslich. Dieses Salz kommt zuweilen in der schwefelsauren Talkerde eingemengt vor. Man entdeckt diess, nach Liebig, wenn man die Auflösung mit einer Auflösung von Schwefelbarium vermischt, welches ein Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Schwefelmagnesium abscheidet. Die Lösung, welche Schwefelnatrium und überschüssiges Schwefelbarium enthält, wird genau mit Schwefelsäure gesättigt, filtrirt und giebt beim Abdampfen das schwefelsaure Natron.

Schwefelsaure Ammoniak-Talkerde, $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{M}g\ddot{S}$. Die Talkerde hat eine ausgezeichnete Neigung, mit Ammoniak Doppelsalze zu bilden. Mischt man eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak, so wird ein Salz in kleinen Krystallen gefällt. Werden die Salze in mehr verdünnter Auflösung vermischt, so bleibt das Salz aufgelöst und kann durch Abdampfung in Krystallen erhalten werden, der Form nach ganz gleich denen des Kalidoppelsalzes. Das Salz enthält 38 Proc. oder 8 Atome Wasser.

Unterschwefelsaure Talkerde, $\dot{M}g\ddot{S}$, krystallisirt schwierig in regelmässigen Krystallen, welche luftbeständig und bei + 13° in 0,85 Th. Wasser auflöslich sind, und 36,77 Proc. oder 6 Atome Krystallwasser enthalten.

Schwefligsaure Talkerde, $\dot{M}g\ddot{S}$, ist ein schwerlösliches Salz, und hat einen erdartigen, schwachsalzigen, hinterher

schwefligen Geschmack. Es verändert sich langsam durch den Sauerstoff der Luft. Ein Ueberschuss von schwefliger Säure löst es auf; die Lösung giebt nach dem Abdampfen durchsichtige Krystalle. Das angeschossene Salz löst sich in 20 Theilen kaltem und in weit weniger kochendem Wasser. Die Auflösung oxydirt sich sehr schnell. Die Krystalle zerfallen äusserlich an der Luft. Beim Erhitzen verlieren sie erst ihr Krystallwasser, und dann wird die Masse weich und biegsam wie Gummi. Setzt man das Salz in verschlossenen Gefässen einer höheren Temperatur aus, so verfliegt die schweflige Säure und lässt die Erde rein zurück.

Schwefligsaure Ammoniak-Talkerde, $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{M}g\ddot{S}$, erhält man durch Vermischung beider Salze, oder wenn man eine saure Auflösung des vorigen Salzes mit Ammoniak sättiget. Die Krystalle sind durchsichtig und im Wasser schwerlöslich.

Unterschwefligsaure Talkerde, $\dot{M}g\dot{S}$, wird erhalten, wenn eine Auflösung von Schwefelmagnesium in Wasser mit schwefliger Säure vermischt wird, bis sie farblos geworden ist. Das Salz ist im Wasser leicht auflöslich, schiesst in Krystallen an und zerfliesst nicht.

Salpetersaure Talkerde, $\dot{M}g\ddot{N}$, findet sich in der Mutterlauge des Salpeters; auch habe ich sie im Stockholmer Brunnenwasser gefunden. Man kann sie zum Krystallisiren bringen, wenn man eine grössere Quantität der Salzlösung bis zur Syrupsdicke abdampft, und dann langsam erkalten lässt. Die Krystalle werden an der Luft schneller feucht, als die irgend eines anderen Salzes. — Es hat einen bitteren Geschmack, löst sich in 9 Theilen Alkohol von 0,84, aber sehr wenig in wasserfreiem Alkohol. Kochender wasserfreier Alkohol löst, nach Graham, sein halbes Gewicht von dem vom Wasser wohl befreiten Salz auf. Beim Erkalten dieser Lösung schiessen kleine perlmutterglänzende Schuppen an, die eine chemische Verbindung des Salzes mit Alkohol sind, der 0,732 vom Gewicht der Krystalle beträgt, entsprechend 9 At. Alkohol auf 1 At. Salz. Wird salpetersaure Talkerde nach dem Trocknen erhitzt, so zerfällt sie zu einem weissen Salzpulver, indem sie mit dem Krystallwasser zugleich einen Theil der Säure verliert. In starker Glühhitze wird die Säure

zersetzt und die Erde bleibt rein zurück. Der Krystallwasser-Gehalt dieses Salzes ist noch nicht bestimmt.

Salpetersaure Ammoniak-Talkerde, $\dot{N}H^4\ddot{N} + \dot{M}g\ddot{N}$, erhält man auf dieselbe Art, wie die vorhergehenden Doppelsalze. Das Salz ist in 11 Th. kaltem und weit weniger kochendem Wasser löslich; an der Luft wird es langsam feucht.

Salpetrigsaure Talkerde, $\dot{M}g\ddot{N}$, ist ein zerfliessliches Salz.

Phosphorsaure Talkerde, $\dot{M}g^2\ddot{P}$. Dieses Salz ist in den festen und flüssigen Theilen der Thiere, jedoch in weit geringerer Menge, als die phosphorsaure Kalkerde, ferner in grösserer Menge in dem Saamen der Gräser enthalten. Man gewinnt es am besten in Krystallgestalt, wenn man Phosphorsäure in eine Auflösung von essigsaurer Talkerde tropft und die Lösung abdunstet; auch wenn man gesättigte, warme Auflösungen des phosphorsauren Natrons und der schwefelsauren Talkerde mit einander mischt, woraus dann das Salz nach einigen Stunden in Krystallen anschiesst, die in der Luft langsam verwittern und 52,78 Proc. oder 14 Atome Krystallwasser enthalten. Sie lösen sich in 15 Th. kaltem Wasser, und werden von kochendem auf die Weise zerlegt, dass ein unauflösliches basisches Salz entsteht und ein saures in der Flüssigkeit aufgelöst wird. Dieses letztere ist nicht weiter untersucht. *Halb-basische phosphorsaure Talkerde*, $\dot{M}g^3\ddot{P}$, kommt in dem Mineralreich krystallisirt vor und wird *Wagnerit* genannt. Sie ist äusserst selten. In starkem Feuer schmilzt sie zu einem klaren Glase.

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. 1. *Neutrale*, $2\dot{N}H^4\ddot{P} + \dot{M}g^2\ddot{P}$, wird erhalten, wenn warme und nicht zu sehr verdünnte Auflösungen von schwefelsaurer Talkerde und phosphorsaurem Ammoniak mit einander vermischt werden, worauf sich das Salz bei dem Erkalten in Gestalt eines aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehenden Mehles absetzt. Dieses Salz ist wenig untersucht, und wird gewöhnlich mit dem folgenden verwechselt. Es enthält die Säure gleich vertheilt zwischen die Basen und ausserdem 25 Proc. oder 8 At. Wasser.

2. *Basische.* Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Concrementen, und schiesst in faulendem Urin in kleinen nadel-

nadelförmigen Krystallen an. Man erhält es, wenn man zur Auflösung eines Talkerdesalzes basisches phosphorsaures Ammoniak, oder phosphorsaures Natron, vermischt mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak, setzt. Das Salz schlägt sich nach einigen Augenblicken nieder, und fährt noch einige Zeit fort, sich abzusetzen, aber nicht eher vollständig, als bis ein Ueberschuss des Fällungsmittels hinzugekommen ist; es bildet ein krystallinisches Mehl, das sich auch auf die innere Fläche des Glases absetzt. Streicht man auf der inneren Seite des Glases mit einem harten Körper, z. B. einem Glasstabe, eben wenn man die Salze vermischt, so werden die Striche bei dem Absatze des Niederschlags sichtbar. Wollaston schlug vor, diese Eigenschaft als Reaction auf einen Gehalt an Talkerde in einer Flüssigkeit zu benutzen. Man tropft einen oder einige Tropfen von der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasscheibe, setzt das basische phosphorsaure Ammoniaksalz zu, und schreibt mit dem Ende eines Glasstabes in der Flüssigkeit auf die Scheibe. Selbst wenn der Talkerdegehalt so gering ist, dass kein sichtbarer Niederschlag entsteht, so werden doch die gezeichneten Striche nach Verlauf einiger Zeit sichtbar. Die Ursache hiervon ist mechanisch und liegt wahrscheinlich darin, dass sich die Facetten der kleinen Krystalle in einer anderen Richtung auf das Gezeichnete wenden, aus Gründen, von denen wir uns nicht so genau Rechenschaft geben können. Die Erscheinung ist nicht bloss diesem basischen Salze eigenthümlich, sondern allen Niederschlägen, welche sich nicht augenblicklich bilden, und aus einer Art unendlich feinkörniger Krystallisation bestehen; sie findet dagegen nie mit flockigen Niederschlägen statt. Das gefällte Salz ist in einer Flüssigkeit, welche phosphorsaures Ammoniak oder phosphorsaures Natron-Ammoniak enthält, gänzlich unauflöslich, so dass, wenn von diesen in der Flüssigkeit ein hinlänglicher Ueberschuss vorhanden ist, die Talkerde vollkommen ausgefällt wird. In reinem Wasser ist es aber nicht unauflöslich, sondern wird davon in geringer Menge aufgelöst; desshalb trübt sich die filtrirte Flüssigkeit, wenn, bei fortgesetztem Auswaschen, das Waschwasser hineinkommt, weil dann das Aufgelöste wieder ausgefällt wird. Kein anderes Salz als die phosphorsauren verhindern seine Wiederauflösung im Wasser. Wird dieses Salz, wohl ausgewaschen, gelinde erhitzt, so entweicht Ammoniak

und Wasser, ehe die Masse zum Glühen kommt; erhöht man dann schnell die Temperatur bis zum Glühen, so zeigt sich darin dieselbe Feuer-Erscheinung, deren schon in mehreren ähnlichen Fällen erwähnt wurde. Die Säure des Salzes geht dabei aus der [c]Modification in die [b]Modification über. Ehe diess vor sich gegangen ist, giebt die Auflösung des Salzes in Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, nachher aber einen weissen. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist zuerst von Wach richtig bestimmt worden. Man hatte gefunden, dass in dem Salze die Säure und Talkerde in demselben relativen Verhältnisse wie in dem neutralen enthalten sind, man nahm aber in dem Salz 1 Doppelatom Ammoniak mehr und 2 Atome Wasser weniger an, als es wirklich enthält. Die über den Wassergehalt des Salzes angestellten Versuche sind übrigens ungleich ausgefallen und geben 12 oder 14 Atome Wasser an. Wach nimmt die letztere Proportion als die richtigste an; vielleicht aber können unter besonderen Umständen beide stattfinden. Auf welche Weise man das Ammoniak in diesem und anderen entsprechenden basischen Salzen enthalten anzunehmen hat, ist nicht auszumachen. Am wahrscheinlichsten ist es darin als Ammoniak, und nicht als Ammoniumoxyd enthalten.

Verschiedene Chemiker haben die Fällung dieses Salzes zur quantitativen Bestimmung der Talkerde bei Analysen benutzt. Aus seiner Auflöslichkeit in reinem Wasser geht hervor, dass diese Methode nicht sicher ist, aber die Fehler in ihren Versuchen wurden meistens dadurch etwas corrigirt, dass sie annahmen, der geglühte Rückstand vom Talksalze enthalte genau 40 Procent Talkerde, während er in der That nur 36,67 Procent enthält. Dadurch ist der Verlust bei dem Auswaschen auf eine approximative Weise ergänzt worden, die aber nie zuverlässig sein kann. Dagegen aber ist die Ausfällung dieses Salzes die zuverlässigste aller Reactionen auf Talkerde. Die zu prüfende Flüssigkeit versetzt man zuerst mit Salmiak, hierauf mit kaustischem Ammoniak in ganz geringem Ueberschuss, und filtrirt sie von dem möglicher Weise entstandenen Niederschlage ab; hierauf setzt man oxalsaures Ammoniak zu, filtrirt den Kalkniederschlag ab, wenn ein solcher entstand, und fügt dann phosphorsaures Natron oder Ammo-

niak mit Ueberschuss an Basis zu. Die Flüssigkeit trübt sich sogleich, wenn sie viel Talkerde enthält, aber erst nach einiger Zeit, und vorzüglich sichtbar auf einer Glasfläche, worauf man gestrichen hat, wenn sie bloss Spuren von Talkerde enthält. Man muss dabei beobachten, einen dem Volumen der Flüssigkeit angemessenen Ueberschuss des Fällungsmittels zuzusetzen, weil ohne diese Vorsicht das Talkerdesalz nicht vollkommen unauflöslich wird.

Mit [a]Phosphat erhält man, nach Wach, ebenfalls ein Doppelsalz, es hat aber eine andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften. Wird [a]Phosphorsäure mit schwachem Ammoniak gesättigt, während man, um den Uebergang in die [b]Modification zu verhindern, stark abkühlt, und diese Lösung dann mit einem Talkerdesalz vermischt, so entsteht ein Niederschlag, der in der Wärme klebrig und terpenthinartig wird und dann zu einer glasigen Masse eintrocknet. Von kaltem Wasser wird er ein wenig aufgelöst, fällt aber beim Aufkochen wieder klebrig nieder. Nach der von Wach damit angestellten Analyse, kann man dieses Salz betrachten als eine Verbindung von 1 At. zweifach-phosphorsaurem Ammoniumoxyd mit 1 At. anderthalb-phosphorsaurer Talkerde und 9 At. Wasser $= \dot{N}H^4\ddot{P} + \dot{M}g^3\ddot{P}^2 + 9\dot{H}$.

Phosphorigsaure Talkerde, $\dot{M}g^2\ddot{P}$, ist schwerlöslich, erfordert 400 Th. Wasser zur Auflösung, und setzt sich beim Abdampfen in einer durchsichtigen, krystallinischen Rinde ab. Dieses Salz enthält viel Krystallwasser, und wird es in einer Retorte erhitzt, so zeigt es eine sehr lebhafte Feuer-Erscheinung, und verwandelt sich, unter Absetzung von Phosphor, in phosphorsaures Salz. Mit *phosphorigsaurem Ammoniak*, bildet es ein schwerlösliches, krystallisirbares Doppelsalz.

Unterphosphorigsaure Talkerde, $\dot{M}g\dot{P}$. Man erhält dieses Salz durch Kochen des oxalsauren mit unterphosphorigsaurer Kalkerde. In Wasser ist es leichtlöslich, und krystallisirt in grossen, regulären Octaëdern, die an der Luft verwittern. Es enthält 54,92 Proc. oder 8 Atome Krystallwasser.

Ueberchlorsaure Talkerde, $\dot{M}g\dddot{C}l$, krystallisirt beim langsamen Abdampfen in der Wärme in langen Nadeln, ist in der Luft zerfliesslich und in wasserfreiem Alkohol löslich.

Chlorsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{\dot{C}}l$, wird erhalten durch Vermischung einer Auflösung von Kieselfluormagnesium mit einer kochend gesättigten Auflösung von chlorsaurem Kali, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Das Salz ist der chlorsauren Kalkerde ähnlich und übrigens wenig untersucht.

Chlorigsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{C}l$. Wenn Talkerdehydrat Chlorgas absorbirt, so entsteht eine basische Verbindung, woraus Wasser eine neutrale auszieht, die zum Bleichen dienen kann.

Bromsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{\dot{B}}r$, krystallisirt in Tafeln und enthält Krystallwasser.

Jodsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{\dot{I}}$, ist ein im Wasser auflösliches, bis jetzt wenig untersuchtes Salz.

Kohlensaure Talkerde kommt in der Natur meist als eine weisse Masse, mit erdigem Bruch, bekannt unter dem Namen *Magnesit* vor, seltner in rhomboëdrischen, der kohlensauren Kalkerde ähnlichen Krystallen, und noch seltener mit Krystallwasser und krystallisirt. Sucht man kohlensaure Talkerde künstlich hervorzubringen, so kann man nur durch Umwege dazu gelangen; man fällt ein Talkerdesalz im Kochen mit kohlensaurem Kali, wäscht den Niederschlag wohl aus, vermischt ihn mit Wasser und imprägnirt hierauf dieses mit Kohlensäure, bis der Niederschlag aufgelöst ist. Man erhält so eine klare Auflösung von *zweifach-kohlensaurer Talkerde*, welche, wie alle Talkerdesalze, einen bitteren Geschmack hat. In fester Form kann indess dieses Salz nicht erhalten werden; denn überlässt man die Auflösung der freiwilligen Verdampfung, so verfliegt mit dem Wasser die Hälfte der Kohlensäure, und es schiesst das Salz als *neutrale kohlensaure Talkerde*, $\dot{Mg}\dot{C}$, in kleinen sechsseitigen Prismen mit gerade angesetzten Endflächen an. Sie enthalten 38,92 Proc. oder 3 Atome Krystallwasser. In trockner Luft verlieren sie bei gelinder Wärme ihr Wasser, werden milchweiss, undurchsichtig, behalten aber ihre Form und ihre Kohlensäure. Kaltes Wasser zersetzt sie auf die Weise, dass es zweifach-kohlensaure Talkerde auflöst und ein weniger kohlensäurehaltiges Salz zurücklässt, und kochendes Wasser erzeugt dieselbe Verbindung unter Entwickelung von kohlensaurem Gas und ohne etwas aufzulösen. Dieses an Kohlensäure ärmere Salz hat den Namen:

Magnesia alba erhalten, und besteht aus einer chemischen Verbindung von kohlensaurer Talkerde mit Talkerdehydrat. Fällt man eine Auflösung eines Talkerdesalzes mit kohlensaurem Alkali, so sollte eigentlich das neutrale Salz gebildet werden; da dieses aber von Wasser zersetzt wird, so folgt daraus, dass das Alkali die Talkerde unvollkommen fällt, und dass in der Auflösung zweifach-kohlensaure Talkerde zurückbleibt. Man schreibt daher vor, die Talkerde im Kochen mit kohlensaurem Alkali auszufällen, und es muss das Kochen ziemlich lange fortgesetzt werden, wobei der Niederschlag zuletzt in eine fixe und durch fortgesetztes Kochen unveränderliche Verbindung übergeht, welche diese Magnesia alba ist. Sie besteht nun aus 44,75 Th. Talkerde, 35,77 Th. Kohlensäure und 19,48 Th. Wasser. Sie kann hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht mit gewöhnlichen basischen Salzen verglichen werden, sondern sie besteht aus Talkerdehydrat, chemisch verbunden mit einer Quantität neutraler kohlensaurer Talkerde mit Krystallwasser (in welcher letzteren der Sauerstoff des Wassers mit dem der Talkerde gleich ist), in einem solchen Verhältnisse, dass die kohlensaure Talkerde 3mal so viel Talkerde wie das Hydrat enthält, so dass die krystallisirte wasserhaltige kohlensaure Talkerde, bei ihrer Zersetzung mit kochendem Wasser, $\frac{1}{4}$ ihrer Kohlensäure und $\frac{2}{3}$ ihres Wassergehaltes verliert. Die Formel, welche die Magnesia alba ausdrückt, ist $\dot{Mg}\dot{H} + 3\dot{Mg}\dot{C}\dot{H}$. Einige Chemiker betrachten sie als ein basisches Salz, worin sich die Base um $1\frac{1}{2}$ vermehrt, aber abgesehen davon, dass dieses Multiplum bei kohlensauren Salzen nicht stattfindet, so finden sich noch mehrere solcher Verbindungen eines kohlensauren Salzes mit einem Hydrate, wie z. B. bei dem Kupfer und Zink, wovon keines die beiden Salze in demselben Verhältnisse unter sich oder die Basis zur Kohlensäure enthält, wie hier. Da ausserdem die Klasse von Salzen, welche wir Hydrate nennen, wirklich existirt, so kann es auf keine Weise gegen eine consequente Ansicht der inneren Constitution der Verbindungen sein, anzunehmen, dass sie sich mit den Salzen der schwächsten Säuren zu Doppelsalzen verbinden können, zumal wenn andere Verhältnisse dafür sprechen.

Die meiste Magnesia alba, welche zu medicinischem Behufe verbraucht wird, gewinnt man fabrikmässig in England

und Böhmen aus Quellwassern, welche schwefelsaure Talkerde enthalten. Sie wird da sehr weiss, leicht und voluminös erhalten, und hierzu ist nöthig, dass die Fällung kochend und aus sehr verdünnten Auflösungen geschehe, weil sie sonst körnig, wiewohl auch dann noch ziemlich leicht, erhalten wird. Wird zur Fällung kohlensaures Natron gebraucht, so muss die Flüssigkeit schwefelsaure Talkerde etwas im Ueberschuss enthalten; bei Fällung mit kohlensaurem Kali kann dieses im Ueberschuss zugesetzt werden. — Sowohl das neutrale Salz als die Magnesia alba, verlieren ihre Kohlensäure bei sehr gelindem Glühen. Fife giebt an, dass sich die Magnesia alba bei + 18° in 2500 Th. Wasser auflöse, dass sie aber von kochendem Wasser 9000 Th. erfordere, wesshalb sie nur mit kochendheissem Wasser ausgewaschen werden müsse. Dass sie in einem gewissen geringen Grade im Wasser auflöslich sei, kann nicht bestritten werden, andere Chemiker aber haben nicht dasselbe wie Fife gefunden. Es kommt hierbei viel darauf an, wie gut die Magnesia alba ausgewaschen war, welche zum Versuche angewandt wurde, denn enthielt sie noch unzersetztes neutrales Salz, so musste das Resultat ganz verschieden ausfallen.

Kohlensaure Kali-Talkerde entsteht, wenn eine Auflösung von salpetersaurer Talkerde oder von Chlormagnesium mit einer gesättigten Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali im Ueberschuss vermischt, und die Flüssigkeit stehen gelassen wird. Nach einigen Tagen ist dieses Salz in regelmässigen und grossen Krystallen angeschossen. Dieses Salz ist für sich selbst im Wasser unauflöslich und wird davon so zersetzt, dass das Wasser zweifach-kohlensaures Kali und zweifach-kohlensaure Talkerde auszieht und Magnesia alba zurücklässt. Es hat anfangs keinen Geschmack, wird aber dann, indem es von dem Speichel zersetzt wird, alkalisch. Bei + 100° verliert es Krystallwasser und wird, unter Beibehaltung seiner Form, milchweiss. Im Glühen wird es zersetzt, und liefert ein Gemenge von reiner Talkerde und kohlensaurem Kali. In diesem Salze sind 35,34 Proc. zweifach-kohlensaures Kali mit 33,06 Proc. kohlensaurer Talkerde verbunden, was 1 Atom zweifach-kohlensaures Kali und 2 At. neutrale kohlensaure Talkerde ausmacht. Das Salz enthält 31,6 Proc. oder 9 At. Wasser, $= \dot{K}\ddot{C}^2 + 2\dot{M}g\ddot{C} + 9\dot{H}$.

Kohlensaure Natron-Talkerde wird auf gleiche Weise wie das vorhergehende gebildet, wird aber nicht so leicht durch Waschen oder Kochen wie dieses zersetzt. Mosander hat gezeigt, dass, wenn man eine Auflösung von bekanntem Talkerdegehalt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss fällt und die Auflösung noch so lange kocht, man nach dem Filtriren, nach langem Auswaschen und nach dem Glühen viel mehr erhält, als die Talkerde wog, ungeachtet das Waschwasser sehr viel Talkerde aufgelöst enthält. Die Ursache hiervon ist, dass sich bei dem Niederschlagen eine Portion Doppelsalz bildet, welches nicht durch Kochen zersetzt wird und sich bei dem Auswaschen nur äusserst langsam, unter Bildung eines sauren auflöslicheren Salzes, zersetzt. Man kann sich desshalb bei chemischen Versuchen nicht mit Vortheil des kohlensauren Natrons zur Ausfällung der Talkerde bedienen, und ist diess geschehen, so muss man den Niederschlag glühen und dann auswaschen, wobei sich das kohlensaure Natron abscheidet und die Talkerde unaufgelöst bleibt.

Kohlensaure Ammoniak-Talkerde wird gerade so wie die vorhergehenden erhalten, und schiesst wie das Kalisalz an, gewöhnlich aber in ganz kleinen Krystallen. Es wird, besonders bei dem Kochen, von Wasser zersetzt. Für sich erwärmt, stösst es kohlensaures Ammoniak aus, verliert Wasser und zerfällt zu einem Mehl.

Kohlensaure Kalk-Talkerde bildet ein im Mineralreich häufig vorkommendes Doppelsalz, *Bitterspath* genannt. Es hat die Form der kohlensauren Kalkerde und enthält gewöhnlich, jedoch nicht immer, 1 Atom von jedem Salz.

Oxalsaure Talkerde, $\dot{Mg}\dot{C}$, ist unauflöslich und schlägt sich nieder, wenn Oxalsäure mit Magnesia alba digerirt oder ein Talkerdesalz mit neutralem oxalsauren Kali vermischt wird.

Oxalsaure Ammoniak-Talkerde ist im Wasser auflöslich und setzt sich, bei dem Vermischen einer concentrirten Auflösung vom Chlormagnesium mit oxalsaurem Ammoniak nach einigen Stunden in kleinen Nadeln, oder bei dem Abdampfen der Flüssigkeit, als eine Salzkruste ab. In fester Form ist es im Wasser sehr schwer auflöslich und bedarf 480 Th. Wasser zur Auflösung; es kann aber von einer viel geringeren Menge Wasser aufgelöst erhalten werden, so dass es, in verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure

aufgelöst und die Säure hierauf mit Ammoniak gesättigt, aufgelöst bleibt. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung vom oxalsauren Ammoniak zur Scheidung der Kalkerde von Talkerde.

Borsaure Talkerde. 1. *Neutrale*, $\dot{M}g\ddot{B}$. Dieses Salz entsteht, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde in die Auflösung von neutralem borsauren Natron giesst. Es ist ein weisser Niederschlag, der sich in einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde in grosser Menge auflöst, wesshalb man nicht umgekehrt das Natronsalz in das Talkerdesalz giessen darf, wobei der entstehende Niederschlag fortwährend beim Umschütteln verschwindet. Wöhler erhielt dieses Salz krystallisirt, als er die gemischten Auflösungen von schwefelsaurer Talkerde und Borax bis zum Kochen erhitzte, wobei sich ein, weiter unten zu erwähnender Niederschlag bildet, und die Flüssigkeit mit diesem einige längere Zeit in einer Temperatur von wenigen Graden über 0° stehen liess. Dabei löste sich der Niederschlag wieder auf, und an die Wände des Gefässes setzten sich Gruppen von concentrisch vereinigten, langen, feinen Krystallnadeln ab, die durchsichtig, stark glänzend, hart und spröde, und sowohl in kaltem als kochendem Wasser vollkommen unlöslich sind. Beim Erhitzen werden sie milchweiss, sintern zusammen und verlieren 58,4 Proc. oder 8 Atome Krystallwasser, welches dabei etwas Borsäure mit fortführt. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird dieses Salz aufgelöst, aber von Ammoniak wieder unverändert niedergeschlagen. Concentrirte Säure löst die Talkerde, unter Abscheidung von Borsäure, auf.

2. *Saure borsaure Talkerde.* Aufgelöste Talkerdesalze werden nicht bei gewöhnlicher Temperatur von einer Auflösung von Borax gefällt. Wird Talkerdehydrat oder Magnesia alba mit einer Auflösung von Borsäure in Wasser digerirt, so erhält man, nach Wöhler, eine alkalisch reagirende Auflösung, die beim Verdunsten ein undeutlich, körnig krystallisirtes Salz giebt, welches so sehr langsam von Wasser aufgelöst wird, dass es unlöslich zu sein scheint. Seine Auflösung wird nicht durch Aufkochen, und, wenn sie verdünnt ist, nicht durch Ammoniak gefällt, welches letztere aber mit der concentrirten der Fall ist. Beim Erhitzen giebt das feste Salz viel Wasser, welches Borsäure mit sich führt. Bei

höherer Temperatur schmilzt es zu einer aufgeblähten, blasigen Masse, aus welcher sowohl Alkohol als Wasser Borsäure ausziehen, und der Rückstand scheint nun, nach Wöhler's Angabe, reine Talkerde zu sein. Dieser Umstand wäre, wenn er anders richtig beobachtet ist, um so bemerkenswerther, da der Niederschlag, den man durch Fällung von borsaurer Talkerde mit einem grossen Ueberschuss von kaustischem Kali erhält, nach demselben Chemiker noch Borsäure enthält. — Ein dem eben erwähnten ähnliches Salz erhält man in Gestalt eines körnig krystallinischen Niederschlags, wenn man concentrirte Auflösungen von borsaurem Ammoniak und Chlormagnesium mit einander vermischt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist nicht untersucht.

Wird eine Lösung von Borax mit einer Lösung von schwefelsaurer Talkerde vermischt und das Gemisch bis zum Kochen erhitzt, so bildet sich darin, schon bei $+70^0$, ein starker weisser Niederschlag, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit darin wieder auflöst. Man kann ihn sammeln, wenn man ihn kochendheiss abfiltrirt und mit etwas heissem Wasser auswäscht. Nach dem Trocknen ist er weiss und erdig. Beim Glühen verliert er 59 Proc. Wasser. Von kaltem Wasser wird er aufgelöst, die Auflösung reagirt alkalisch und trocknet zu einem durchsichtigen Firniss ein. Beim Erhitzen giebt sie wieder einen Niederschlag, aber mit einem geringeren Gehalt an Borsäure. Durch langes Kochen mit reinem Wasser kann aus dem Niederschlag so viel Borsäure ausgezogen werden, dass er sich nicht wieder in kaltem Wasser auflöst, und dass er beim Trocknen Kohlensäure anzieht. Eine Lösung dieses Salzes in kaltem Wasser wird, wenn sie auch noch so verdünnt ist, von Ammoniak gefällt, welcher Niederschlag wohl dieselbe Verbindung sein möchte, in welche das Salz durch Kochen mit Wasser verwandelt wird.

3. *Boracit*, $\dot{Mg}^3\ddot{B}^4$. Unter diesem mineralogischen Namen ist eine, nach der angegebenen Formel zusammengesetzte Sättigungsstufe der borsauren Talkerde bekannt, welche nur in den Gypslagern bei Lüneburg und Segeberg vorkommt. Der Boracit findet sich nur krystallisirt in Würfeln und den daraus entspringenden Formen, und die Krystalle sind stets einzeln im Gyps eingewachsen. Er enthält kein Krystallwasser.

Beim Erhitzen wird er elektrisch, und in der Glühhitze schmilzt er zu einem blasigen Glas.

Borsaures Natron und borsaure Talkerde. Lässt man die oben erwähnte vermischte Auflösung von Borax und schwefelsaurer Talkerde, woraus sich das krystallisirte neutrale Salz abgesetzt hat, freiwillig verdunsten, so setzt sich daraus, nach Wöhler, ein anderes Salz in grossen, durchsichtigen Krystallen ab, die aus Borsäure, Natron und Talkerde, in noch nicht ausgemittelten Proportionen, bestehen. Im Glühen verliert dieses Salz, unter Aufblähen, 52,5 Proc. Wasser, welches etwas Borsäure mitnimmt. In kaltem Wasser ist es ungefähr so löslich wie Borax. Nach dem Glühen scheint das Salz anfänglich unlöslich geworden zu sein, indessen löst es sich nach und nach fast vollständig auf. Die Lösung reagirt alkalisch und wird nicht von Ammoniak gefällt. Wird sie für sich erhitzt, so schlagen sich 9,8 Proc., vom Gewicht des aufgelösten Salzes, derselben Verbindung nieder, die beim Kochen des aufgelösten Gemisches von Borax und schwefelsaurer Talkerde entsteht, in welchem letzteren also die Gegenwart dieses Doppelsalzes die Ursache der Fällung ist. Der Niederschlag scheint dadurch zu entstehen, dass ein Theil des Natronsalzes in der Wärme in saures Salz verwandelt wird, welches man nach dem Abdampfen aus der kochendheiss filtrirten Flüssigkeit erhalten kann.

Schon früher hatte L. Gmelin beobachtet, dass, wenn man die vermischten Auflösungen von Borax und schwefelsaurer Talkerde freiwillig verdunsten lässt und ersteres Salz vorherrscht, man ein in Rectangulär-Octaëdern krystallisirtes Salz erhält, welches in der Luft verwittert; während sich ein in irregulären Tetraëdern krystallisirtes, in der Luft nicht veränderliches Salz bildet, wenn das Talkerdesalz vorherrscht. Diese beiden Salze reagiren alkalisch und ihre Auflösung setzt beim Kochen einen Niederschlag ab. Nach Gmelin enthalten sie, ausser den anderen Bestandtheilen, auch Schwefelsäure. Wöhler, welcher das zuerst erwähnte Doppelsalz für das eine der von Gmelin erhaltenen ansieht, erklärt, dass dieses keine Schwefelsäure enthalte. Der Gegenstand verdient eine Revision.

Borsaure Kalk-Talkerde. Diese Verbindung bildet ein bis jetzt noch seltenes, dem blättrigen Gyps sehr ähnliches,

krystallinisches Mineral, welches zuerst von Hess analysirt, und von ihm *Hydroboracit* genannt worden ist. Beim Erhitzen verliert es viel Wasser, und schmilzt nachher sehr leicht zu einem klaren Glase. Die beiden Salze sind darin auf derselben ungewöhnlichen Sättigungsstufe, welche der Boracit darbietet, enthalten; es ist nach der Formel $\dot{Ca}^3\ddot{B}^4\dot{H}^9 + \dot{Mg}^3\ddot{B}^4\dot{H}^9$ zusammengesetzt.

Kieselsaure Talkerde. *Neutrale*, $\dot{Mg}\ddot{Si}$, kommt natürlich vor, im wasserfreien Zustand, als *Steatit* oder *Speckstein*, und verbunden mit 1 Atom Wasser als *Meerschaum*.

Basisch, in zwei Graden, bildet sie a) $\dot{Mg}^3\ddot{Si}^2$, den *Picrosmin* und *Pyrallolith*. Letzterer enthält jedoch auch etwas Thonerde. b) $\dot{Mg}^3\ddot{Si}$, den *Peridot* (Olivin, Chrysolith), worin öfters ein Theil der Talkerde durch Eisenoxydul ersetzt ist, dem dieses Mineral die grüne Farbe verdankt. Die klaren Varietäten werden als Edelsteine geschliffen. Es ist sehr hart und selbst in der Sauerstoffgasflamme unschmelzbar.

Basische kieselsaure Talkerde mit Talkerdehydrat, $3\dot{Mg}\dot{H}^2 + 2\dot{Mg}^3\ddot{Si}^2$, bildet ein, als Gebirgsart vorkommendes Mineral, den *Serpentin*. Ein Theil der Talkerde ist darin gewöhnlich durch Eisenoxydul ersetzt.

Kieselsaure Kalk-Talkerde bildet zwei sehr merkwürdige und häufig vorkommende Mineralien, den *Augit* oder *Pyroxen*, und die *Hornblende* oder den *Amphibol*. Der Augit ist nach der Formel $\dot{Ca}^3\ddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3\ddot{Si}^2$, die Hornblende nach der Formel $\dot{Ca}\ddot{Si} + \dot{Mg}^3\ddot{Si}^2$ zusammengesetzt. In diesen Mineralien ist die Talkerde nicht selten gegen Eisenoxydul ausgetauscht, wodurch sie grün und bisweilen schwarz werden. Augit bildet sich sehr oft in schönen Krystallen in der Hohofenschlacke bei dem Schmelzen des Roheisens. Aus dem Umstand, dass Hornblende, die man schmilzt, beim Erstarren in der Form des Augits krystallisirt, hat es G. Rose wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die aus den Analysen hervorgehende Verschiedenheit in dem Kieselsäuregehalt dieser Mineralien, wie sie in den obigen Formeln ausgedrückt ist, auf zufälliger Einmengung von Kieselsäure beruhe. Der sicheren Entscheidung dieser Frage auf chemischem Wege stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass diese Mineralien stets kleine Mengen von Fluorcalcium, wahrscheinlich nur mechanisch

eingemengt, enthalten, wodurch ein geringer Fehler im Fluorgehalt einen weit grösseren im berechneten Resultat veranlassen kann. Indessen zeigen diejenigen Analysen, die bis jetzt mit besonderer Sorgfalt und mit den reineren Arten sowohl von Hornblende als von Augit angestellt worden sind, dass diese Verschiedenheit im Kieselsäuregehalt, die bis zu $\frac{1}{5}$ vom ganzen Kieselsäuregehalt geht, sehr constant gewesen ist.

Thonerde-Talkerde (Talkerde-Aluminat), $\dot{M}g\ddot{A}l$, ist ein in regulären Octaëdern krystallisirtes Mineral, der *Spinell*. Er ist sehr hart und verschieden gefärbt; der rothe, klare, wird zu den Edelsteinen gerechnet. Auch auf nassem Wege lassen sich Verbindungen der Art hervorbringen, wie ich schon bei der Thonerde im II. Th. pag. 377 anführte.

Essigsaure Talkerde, $\dot{M}g\bar{A}$, ist eine zerfliessende, gummiähnliche Masse, die nicht krystallisirbar ist. Sie ist in Alkohol löslich.

Weinsaure Talkerde, $\dot{M}g\bar{T}$, schlägt sich in Gestalt eines weissen, geschmacklosen Pulvers nieder, enthält, nach Dulk, $29\frac{1}{4}$ Procent oder 4 Atome Krystallwasser, und braucht bei $+15^0$ $123\frac{1}{3}$ Th. Wasser zur Auflösung. *Zweifach-weinsaure Talkerde*, $\dot{M}g\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$, wird, nach Dulk, erhalten, wenn das vorhergehende Salz in verdünnter Weinsäure aufgelöst und die Lösung abgedampft wird, wobei sich das saure Salz als eine krystallinische Kruste absetzt. Bei $+15^0$ braucht es 53 Th. Wasser zur Auflösung.

Weinsaure Kali-Talkerde, $\dot{K}\bar{T} + \dot{M}g\bar{T}$; wird das saure Kalisalz in Digestion mit kohlensaurer Talkerde gesättigt, so erhält man, nach Dulk, eine Auflösung, woraus das Doppelsalz beim Abdampfen in kleinen Krystallen anschiesst, die 26,4 Proc. oder 8 Atome Krystallwasser enthalten. Die Mutterlauge giebt keine Krystalle mehr, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse von nicht bestimmter Zusammensetzung ein.

Weinsaure Natron-Talkerde, $\dot{N}a\bar{T} + \dot{M}g\bar{T}$, erhält man sowohl auf die vorhergehende Weise, als auch dadurch, dass man neutrales weinsaures Natron mit Chlormagnesium vermischt und abdampft. Das Doppelsalz krystallisirt in schiefen 4seitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche, und enthält 32,7 Proc. oder 10 Atome Krystallwasser.

Citronensaure Talkerde, $\dot{Mg}\overline{C}$, ist mit etwas Ueberschuss an Säure leichtlöslich und zerfliessend, effloreseirt sehr bei dem Abdampfen. Das neutrale Salz ist beinahe völlig unlöslich.

Aepfelsaure Talkerde, $\dot{Mg}\overline{M}$, giebt in der Luft unveränderliche Krystalle, welche 28 Th. Wasser zur Auflösung erfordern. Mit Ueberschuss an Säure bildet es eine gummiartige, zerfliessende Salzmasse. Kali fällt daraus ein basisches Doppelsalz.

Bernsteinsaure Talkerde, $\dot{Mg}\overline{S}$, ist eine weisse gummiähnliche Masse, die schwer zum Krystallisiren zu bringen ist; die Krystalle zerfallen in der Wärme.

Ameisensaure Talkerde, $\dot{Mg}\overline{F}$, giebt Krystalle, die an der Luft unveränderlich sind, in der Wärme aber zu einem weissen Pulver zerfallen. Sie lösen sich in 13 Th. kaltem Wasser, sind aber in Alkohol unauflöslich.

Knallsaure Talkerde, $\dot{Mg}\dot{C}y$, krystallisirt, nach E. Davy, beim freiwilligen Verdunsten in undurchsichtigen, langen, platten 4seitigen Prismen, reagirt alkalisch, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch Erhitzen, Reiben oder Stoss explodirt dieses Salz, aber nicht durch concentrirte Schwefelsäure.

Selensaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{Se}$, gleicht hinsichtlich der Krystallform, der Löslichkeit und anderer Eigenschaften dem schwefelsauren Salz.

Selenigsaure Talkerde. Die selenige Säure zersetzt kohlensaure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwer auflösliches, *neutrales* Salz, $\dot{Mg}\ddot{Se}$, welches nach dem Trocknen krystallinisch ist. Dieses Salz löst sich in vielem kochenden Wasser auf und schiesst aus dieser Auflösung, unter fortgesetztem Abdampfen, in feinen Körnern an, die sich unter dem Vergrösserungsglase theils als kleine, vierseitige Tafeln, theils als kleine, vierseitige Prismen zeigen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird weiss wie Email. Es schmilzt nicht im Glühen und verliert seine Säure nicht; aber es greift das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbohrt wird. *Zweifach-selenigsaure Talkerde*, $\dot{Mg}\ddot{Se}^2$, erhält man, wenn das vorhergehende in seleniger Säure aufgelöst, und die überschüssig zugesetzte

Säure mit Alkohol ausgezogen wird, wobei es als eine weiche, teigige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, abgeschieden wird.

Tellursaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{Te}$, ist eine weisse flockige Verbindung, die sich bei Hinzugiessung von Wasser leichter als die entsprechenden Salze der anderen alkalischen Erden auflöst.

Tellurigsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{Te}$, das neutrale Salz fällt weiss und flockig nieder. Es ist in Wasser viel löslicher als die Salze der anderen alkalischen Erden, und scheidet sich daher nicht aus verdünnten Flüssigkeiten ab. Seine Auflösung trübt sich an der Luft, indem ein Gemenge von kohlensaurer und von *vierfach-tellurigsaurer* Talkerde niederfällt.

Arseniksaure Talkerde, $\dot{Mg}^2\ddot{As}$, ist in Wasser unlöslich. *Zweifach*, $\dot{Mg}\ddot{As}$, ist in Wasser leicht löslich und trocknet zu einem Gummi ein.

Basische arseniksaure Ammoniak-Talkerde, $\dot{Mg}^2\ddot{As} + \dot{N}H^3 + 14\dot{H}$, wird, nach Wach, auf gleiche Weise wie das entsprechende phosphorsaure Salz erhalten, dem es vollkommen gleicht.

Arseniksaure Kalk-Talkerde bildet ein wasserhaltiges Mineral, den *Picropharmacolith*.

Chromsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{Cr}$, ist ein in Wasser leichtlösliches Salz, und krystallisirt in grossen, klaren, topasgelben, 6seitigen Prismen; dickere Krystalle sind orangegelb.

Vanadinsaure Talkerde. $\dot{Mg}\ddot{V}$, das *neutrale* Salz ist im Wasser eben so löslich wie die entsprechenden Salze der feuerbeständigen Alkalien. Seine bis zu Syrupsconsistenz concentrirte Auflösung erstarrt allmählig zu einer concentrisch strahligen Masse, ganz so wie das vanadinsaure Lithion. *Zweifach-vanadinsaure Talkerde*, $\dot{Mg}\ddot{V}^2$, ist im Wasser weniger löslich als das neutrale Salz, und bildet beim freiwilligen Verdunsten kleine Krystallblättchen. Von Alkohol wird es aus seiner Auflösung gefällt; diese bleibt indessen gefärbt, ungeachtet mehr hinzugefügter Alkohol nichts mehr niederschlägt.

Molybdänsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{Mo}$, ist im Wasser auflöslich und schiesst in kleinen, zusammengehäuften, weissen,

vierseitigen Prismen an, die beim Glühen gelb werden, unter Verlust von 28 Proc. oder 4 Atomen Krystallwasser. Das krystallisirte Salz löst sich in seinem 12- bis 15fachen Gewicht Wasser auf.

Wolframsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{W}$, ist im Wasser leicht auflöslich und krystallisirt in kleinen, glänzenden Schuppen, die sich nicht in der Luft verändern.

Uebermangansaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{\ddot{M}}n$, ist nach Mitscherlich ein zerfliessendes Salz.

C. Schwefelsalze von Magnesium.

Magnesium-Sulfhydrat, $\acute{Mg}\acute{H}$. Man erhält es, wenn Talkerdehydrat mit etwas Wasser vermischt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet wird. Es löst sich langsam auf, kann aber auf diese Weise in sehr concentrirter Auflösung erhalten werden. Durch Abdampfen sowohl im luftleeren Raume als im Wasserstoffgas wird es zersetzt. Durch Kochen erhält man wieder das Hydrat der Erde und Schwefelwasserstoff. Im luftleeren Raume schlägt sich Schwefelmagnesium als eine schleimige Masse von etwas graulicher Farbe nieder, die zwar von Säuren mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird, aber das Manganchlorür ohne allen hepatischen Geruch fällt. Derselbe Niederschlag entsteht auch durch Fällung einer concentrirten Auflösung von Chlormagnesium mit Kalium-Sulfhydrat, wobei Schwefelwasserstoff mit Aufbrausen entweicht. Aus der Flüssigkeit, welche eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium und Magnesium-Sulfhydrat ist, setzen sich in der Kälte nur Krystalle von Chlorkalium ab. Wird eine concentrirte Auflösung von diesem Schwefelsalz mit einer sehr concentrirten Auflösung von Kalium-Sulfhydrat vermischt, so verdrängt letzteres das erstere theilweise aus der Auflösung, es entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefelmagnesium schlägt sich nieder. Dieses Salz scheint demnach nicht in fester Form zu bestehen.

Magnesium-Sulfocarbonat, $\acute{Mg}\acute{\acute{C}}$, wird am besten erhalten durch Fällung des Bariumsalzes mit schwefelsaurer Talkerde, Filtriren und Abdampfen der Auflösung im luftleeren Raume. Es setzt dabei auf die Oberfläche eine Haut ab, während Schwefelkohlenstoff in Gasform entweicht. Das trockne

Salz ist blass citronengelb, ohne alle Zeichen von Krystallisation. Ein Theil davon löst sich leicht im Wasser mit tief gelber Farbe und pfefferartigem Geschmack auf. Ein anderer Theil bildet ein in kaltem Wasser unauflösliches basisches Salz, das sich mit blassgelber Farbe bei dem Kochen auflöst, wobei es jedoch zersetzt wird, mit Hinterlassung von kohlensaurer Talkerde.

Magnesium-Sulfotellurit, *basisches*, $\dot{Mg}^3\,\overset{''}{Te}$. Man erhält es durch Fällung des entsprechenden Bariumsalzes mit schwefelsaurer Talkerde und Verdunstung der filtrirten Lösung im leeren Raum. Es bildet eine blassgelbe, krystallinische Masse, die sich ohne Zersetzung in Wasser, und auch ziemlich leicht in Alkohol löst.

Magnesium-Sulfarseniat. 1. Das *neutrale* Salz, $\dot{Mg}^2\,\overset{'''}{As}$, ist im Wasser in allen Verhältnissen auflöslich und trocknet zu einer citronengelben Masse mit Zeichen von Krystallisation ein. In der Luft nimmt es nicht wieder Wasser auf, und erhält sich unverändert. Es löst sich ohne Rückstand im Wasser auf und die Auflösung wird durch Alkohol nicht gefällt.

Halbbasisches, $\dot{Mg}^3\,\overset{'''}{As}$, wird erhalten, wenn das neutrale mit einer Auflösung von Magnesium-Sulfhydrat so lange vermischt wird, als sich noch Schwefelwasserstoff entwickelt, und im luftleeren Raume abgedampft, oder die einigermaassen concentrirte Auflösung stark erkältet wird. Es schiesst in strahligen, farblosen, in der Luft feucht werdenden Krystallen an. Alkohol löst daraus ein neutrales Salz und hinterlässt ein basischeres, welches unauflöslich und im Wasser höchst schwer auflöslich ist. Ein ähnliches erhält man auch durch Erhitzung bis zum Glühen des neutralen Salzes in einem Destillationsgefässe, wobei das basische in Gestalt einer weissen, porösen, ungeschmolzenen Masse zurückbleibt. Ein *Bisulfarseniat* scheint nicht zu existiren.

Ammonium-Magnesium-Sulfarseniat wird durch Vermischung der Auflösungen beider Salze in Alkohol erhalten, wobei sich nach wenigen Augenblicken ein basisches Salz in feinen, weissen Krystallnadeln niederschlägt. Es zersetzt sich langsam in der Luft zu neutralem Salz und wird gelb. Im Wasser löst es sich leicht auf, und bei dem Erhitzen der Flüssigkeit verdampft Schwefelammonium. Dem freiwilligen

Abdampfen

Abdampfen überlassen, trocknet sie zu einer gelben, nicht krystallinischen, im Wasser löslichen Masse ein, die ein neutrales Salz zu sein scheint, indem das krystallinische basisch ist. Die Auflösung im Wasser wird auf's Neue durch Alkohol gefällt, der das basische Doppelsalz abscheidet.

Magnesium-Sulfarsenit, $\dot{M}g^2\dddot{A}s$, ist im Wasser leicht auflöslich, wird bei dem Abdampfen hellbraun, trocknet zu einem klebrigen Syrup ein, der zuletzt hart wird und sich nicht weiter an der Luft verändert. Bei dem Wiederauflösen im Wasser hinterlässt es etwas braunes Salz, und setzt bei dem jedesmaligen Abdampfen neue Portionen davon ab. Es löst sich vollkommen und leicht in Alkohol auf. Lässt man eine concentrirte Auflösung von diesem Salze in Wasser bei einer Temperatur von — 5°, so setzt sie zugleich farblose, strahlige Krystalle von basischem Sulfarseniat, und eine dunkel rothbraune, nicht krystallisirte Masse von Hyposulfarsenit ab.

Magnesium-Sulfomolybdat, $\dot{M}g\dddot{M}o$ wird erhalten durch Kochen von Molybdänsulfid mit Magnesium-Sulfhydrat. Die Auflösung setzt bei dem Erkalten ein mit Molybdänsulfid übersättigtes Salz in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers ab. Die übrige Flüssigkeit trocknet zu einem dunkelrothen Firniss ein, welcher das neutrale Salz ist.

Magnesium-Hypersulfomolybdat, $\dot{M}g\ddddot{M}o$, ist ein im Wasser unauflöslicher, rother Niederschlag.

Magnesium-Sulfowolframiat, $\dot{M}g\dddot{W}$. Man erhält es durch Zersetzung des Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoffgas. Beim Eintrocknen im leeren Raum bildet es einen gelben, in Wasser und Alkohol löslichen Firniss. Das saure Salz ist braun, unlöslich und nicht krystallinisch. Ammoniak bildet in der Auflösung des ersteren einen hellgelben, pulverigen Niederschlag, der ein basisches Salz ist.

IX. Salze von Aluminium.

Die Aluminiumsalze zeichnen sich durch einen säuerlichen, zusammenziehenden, etwas süsslichen Geschmack aus. Sie werden durch Alkalien gefällt, aber kaustisches Kali oder Natron, im Ueberschuss zugesetzt, lösen den Niederschlag wieder auf. Aus einigermaassen concentrirten Auflösungen von Aluminiumsalzen schlägt eine gesättigte Auflösung von schwefel-

saurem Kali ein weisses Krystallmehl nieder, welches Alaun ist. Werden die Aluminiumsalze in trockener Gestalt mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd vermischt und heftig vor dem Löthrohr geglüht, so nehmen sie eine schöne azurblaue Farbe an. Die Einmischung anderer, eigentlich sogenannter Metalloxyde verhindert diese Reaction.

A. Haloïdsalze von Aluminium.

Chloraluminium, $Al Cl^3$. Lange Zeit war diese Verbindung nur in wasserhaltigem Zustande bekannt (salzsaure Thonerde). Das wasserfreie Chlorür ist von Oersted entdeckt worden, der es nach einer Methode darstellte, von der man nachher noch in vielen anderen Fällen Anwendung gemacht hat. Seine Methode ist folgende: Man vermischt reine, von Kali und Schwefelsäure freie Thonerde sehr innig mit Kohlenpulver, am besten Kienruss, glüht das Gemenge in einem verschlossenen Gefässe heftig durch, füllt es hierauf in ein Rohr von Porzellan oder schwer schmelzbarem Glas, bringt dieses bis zum Glühen und leitet während dessen getrocknetes Chlorgas hindurch. Hierbei bilden sich Kohlenoxydgas und Chloraluminium, die sich beide verflüchtigen. Das Chlorür verdichtet sich in dem, aus dem Ofen hervorragenden, weniger heissen Theil des Rohrs, in Gestalt einer festen, krystallinischen Masse, die sich leicht ablösen lässt. Wenn das Rohr nur kurz ist, so kann man einen kleinen Recipienten anfügen, in welchem sich indessen gewöhnlich nur pulverförmiges Chlorür condensirt. Auch kann man in das Ende des Rohrs ein Stück eines weiten Glasrohrs einlegen, in welchem sich das Chlorür ansetzt, so dass man es nach beendigter Operation leicht herausziehen kann.

Das Chloraluminium ist eine blass grünlich gelbe, halb durchscheinende Masse von grossblättrig krystallinischem Gefüge. An der Luft raucht es schwach, riecht nach Chlorwasserstoffsäure und zerfliesst. Im Wasser löst es sich mit Zischen und Erhitzung auf. Beim Erhitzen erweicht es, sintert zusammen, und sublimirt sich, ohne aber zu schmelzen. In Alkohol ist es sehr löslich; in Steinöl löst es sich nicht auf, zergeht aber darin beim Erhitzen in ein braunes Liquidum, auf welches Kalium keine Wirkung äussert. Das Chloraluminium verbindet sich mit Krystallwasser und setzt sich

aus einer concentrirten Auflösung krystallinisch ab. Nach v. Bonsdorff kann die Lösung bei sehr trockner Luft durch freiwillige Verdunstung concentrirt werden, so dass sie in regelmässigen Krystallen anschiesst, die reguläre sechsseitige Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen bilden und 44,7 Proc. oder 12 Atome Krystallwasser enthalten. Gewöhnlich aber bildet die wasserhaltige Verbindung eine an der Luft schnell feucht werdende Salzmasse. Sie röthet Lackmus, ist in 2 Th. Alkohol löslich und zersetzt sich im Glühen, wobei die Krystalle ihre Form unverändert behalten. Mischt man zur wässrigen Auflösung dieses Salzes Ammoniak, aber in einer zur gänzlichen Fällung der Thonerde unzureichenden Menge, so schlägt sich ein unlösliches *basisches Salz* nieder. Beim Auswaschen auf dem Filtrum wird dasselbe allmählig durchscheinend, löst sich in geringer Menge in Wasser und verstopft zuletzt vollständig die Poren des Papieres. Bei Hinzufügung einer neuen Menge Ammoniaks wird es vollständig zersetzt und in Thonerdehydrat verwandelt.

Chloraluminium und Schwefelwasserstoff bilden, nach Wöhler, eine krystallinische Verbindung, die entsteht, wenn man Chloraluminium in einem raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas sublimirt. Die Verbindung condensirt sich theils in perlmutterglänzenden Blättchen, theils in Gestalt einer geschmolzenen, weissen, spröden Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich diese Verbindung nicht, und versucht man, sie für sich zu sublimiren, so zersetzt sie sich theilweise und entwickelt Schwefelwasserstoffgas. Von Wasser wird sie sogleich unter Entwickelung dieses Gases zersetzt.

Auch mit *Phosphorwasserstoffgas* verbindet sich das Chloraluminium, nach H. Rose, zu einem festen, sublimirbaren Körper.

Das Chloraluminium absorbirt ferner *Ammoniakgas*. Die Verbindung ist sublimirbar, und enthält, nach Persoz, 27,61 Proc. Ammoniak, $= \dot{Al}\dot{Cl}^3 + 3\dot{N}\dot{H}^3$.

Kalium- oder *Natrium-Aluminiumchlorür*. Diese Doppelsalze entstehen, wenn man die einfachen Chlorüre mit einander vermischt und erhitzt. Sie vereinigen sich dabei zu Massen, die in verschlossenen Gefässen bis zum Glühen erhitzt werden können, ohne dass sich Chloraluminium verflüchtiget.

Bromaluminium, $AlBr^3$, krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen Gruppen von feinen, kurzen Nadeln, zerfliesst in der Luft und zersetzt sich beim Glühen mit Hinterlassung von Thonerde. In wasserfreier Form wird es wie das Chlorür erhalten, dem es ähnlich ist.

Jodaluminium. Es ist nicht bekannt. Nach Wöhler ist das wasserfreie Salz nicht auf die Art wie das Chlorür darstellbar.

Fluoraluminium, AlF^3. Es ist nur in wasserhaltigem Zustand bekannt, und nur durch Auflösung von Thonerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure zu erhalten. Die Auflösung bildet nach dem Abdampfen einen klaren Syrup, ohne alle Zeichen von Krystallisation, der nach dem völligen Austrocknen eine durchscheinende, gelbliche, gesprungene Masse, vollkommen ähnlich dem arabischen Gummi, darstellt, die sich vollständig vom Gefässe ablöst. In diesem Zustand ist es geschmacklos und scheint in Wasser unlöslich zu sein; nach einer Weile aber löst es sich ohne Rückstand auf. Diese Auflösung kann nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden, weil sie dieselben angreift. Wird das Salz nach dem Eintrocknen geglüht, so giebt es Fluorwasserstoffsäure und ein *basisches Salz*, das durch fortgesetztes Glühen nicht weiter zersetzt wird. Dieses basische Salz bildet sich auch durch Digestion des neutralen mit Thonerdehydrat, welches dabei gelatinös, halb durchscheinend, und nach dem Eintrocknen gelblich und gummiartig wird.

Kalium-Aluminiumfluorür. Dieses Salz scheint in mehreren Verbindungs-Verhältnissen zu existiren, von denen zwei bestimmt bekannt sind. 1. Tropft man in eine Auflösung von Fluorkalium eine Auflösung von Fluoraluminium, mit der Vorsicht, dass ein Ueberschuss von Fluorkalium in der Flüssigkeit bleibt, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen weiss und pulverförmig wird. Er enthält die beiden Metalle in einem solchen Verhältnisse verbunden, dass sie eine gleiche Menge Fluor aufnehmen $= 3KF + AlF^3$. 2. Tropft man, umgekehrt, Fluorkalium in eine Auflösung von Fluoraluminium, mit der Vorsicht, dass letzteres vorherrschend bleibt, so erhält man einen, dem Ansehen nach, dem vorhergehenden ähnlichen Niederschlag, welcher sich aber in der Zusammensetzung von demselben

so unterscheidet, dass das Fluoraluminium $1\frac{1}{2}$mal so viel Fluor wie das Fluorkalium enthält $= 2KF + AlF^3$. Diese Doppelsalze werden in der Glühhitze zersetzt.

Digerirt man eine verdünnte Auflösung von saurem Fluorkalium mit Thonerdehydrat, so wird dieses zuerst aufgelöst und man erhält eine, wie ein Thonerdesalz schmeckende, Auflösung. Setzt man noch mehr Hydrat zu, so wird zuerst das letztere Doppelsalz ausgefällt, und es bleibt neutrales Fluorkalium in der Auflösung; aber wenn auch das letztere mit dem Niederschlage gekocht wird, so entsteht das erste, und war das Thonerdehydrat im Ueberschuss, so bildet es bei der Concentration der Flüssigkeit ein basisches Doppelsalz mit einer solchen Energie, dass die Flüssigkeit freies Kali enthält, und einen kaustischen Geschmack bekommt. Diese starke Verwandtschaft des Radikals der Thonerde zu Fluor und Kalium ist der Aufmerksamkeit des praktischen Chemikers werth, weil bei der Analyse eines Minerals, welches Thonerde und Fluor enthält, und wobei während der Analyse Kali angewendet wurde, dieses Doppelsalz sich immer mit der Thonerde niederschlägt, deren Menge dann unrichtig ausfällt, nicht allein durch Fluor, sondern auch durch Kalium. Wenn man diesen Umstand vermuthet, so löst man die geglühte Thonerde in mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, und kocht das Gemisch, bis dass es von der Schwefelsäure vollkommen zersetzt ist, worauf man es im Wasser auflöst und mit Ammoniak fällt. — Tropft man Fluorkalium in eine Auflösung von Alaun, so entsteht ein schnell vorübergehender Niederschlag, der erst bei einem Ueberschusse des Kaliumsalzes beständig wird. Dagegen fällt das Doppelsalz nieder, ohne wieder aufgelöst zu werden, wenn Alaunauflösung in Fluorkalium getropft wird.

Natrium-Aluminiumfluorür bietet vollkommen analoge Verhältnisse dar, es ist aber mehr bestimmt unauflöslich, so dass, wenn man Thonerdehydrat zu in Wasser gelöstem sauren Fluornatrium in kleinen Portionen tropft, das Doppelsalz gelatinös niederfällt und die Flüssigkeit dann nichts Anderes als eine Spur davon aufgelöst enthält. Digerirt man Thonerdehydrat und neutrales Fluornatrium zusammen, so wird dieses weit leichter als das Kali kausticirt. — Fluornatrium-Aluminium kommt im Mineralreich vor; es ist bei

Arksut auf Grönland als weisse, krystallinische Masse gefunden worden, und hat den Namen *Kryolith* erhalten; das Fluor ist darin zwischen Natrium und Aluminium gleich vertheilt, = $3NaF + AlF^3$.

Lithium-Aluminiumfluorür giebt ebenfalls eine im Wasser unauflösliche Verbindung.

Ammonium-Aluminiumfluorür. Es wird durch Digestion von Thonerdehydrat mit Fluorammonium erhalten. Es wird Ammoniak entwickelt, und man erhält eine halbdurchscheinende Masse, wie Kieselsäure, welche nach dem Trocknen weiss, pulverförmig wird. Sie ist in dem Ueberschuss von keinem ihrer Bestandtheile auflöslich, sie ist aber in nicht unbedeutendem Grade im Wasser auflöslich, so dass sie nach langem Waschen vollkommen aufgelöst wird. Das Waschwasser trübt sich dann, so wie es in die zuerst durchgelaufene Flüssigkeit kommt. Die wässrige Auflösung dieses Salzes wird durch Ammoniak gefällt. Wird das trockne Salz in einem Destillationsgefässe von Platin erhitzt, so geht zuerst etwas freies Ammoniak über, dann kommt saures Fluorammonium, und in der Retorte bleibt endlich basisches Fluoraluminium zurück, welches sich nicht weiter verändert.

Borfluoraluminium. Es ist mit Hülfe von überschüssiger Säure im Wasser auflöslich, und wird durch Abdampfung der Flüssigkeit in Krystallen erhalten. Wird eine Auflösung von Borfluornatrium mit Chloraluminium vermischt, so entsteht ein Niederschlag, während die Flüssigkeit freie Säure bekommt, die einen Theil des Salzes aufgelöst erhält. Der Niederschlag schmilzt im Glühen, giebt liquide Fluorborsäure und hinterlässt borsaure Thonerde.

Kieselfluoraluminium ist im Wasser leicht auflöslich. Abgedampft giebt es eine klare, farblose Gallert, welche bei dem Eintrocknen springt und gelblich wird, aber dabei durchscheinend bleibt. Es löst sich wieder langsam, aber vollkommen im Wasser auf.

Der *Topas* ist ein krystallisirtes Mineral, welches wegen seines Glanzes, seiner Härte und Durchsichtigkeit zu den kostbareren Edelsteinen gerechnet wird. Er besteht aus basischem Fluoraluminium, verbunden mit kieselsaurer Thonerde, = $\ddot{A}l\,AlF^3 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$. In einem anderen Mineral, welches man *Pyknit*

nennt, ist eine Verbindung von neutralem Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde enthalten, $\dot{A}lF^3 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$. In beiden enthält also in dem kieselsauren Salze die Säure eben so viel Sauerstoff wie die Base, und das Aluminium in dem kieselsauren Salze beträgt im Topase $1\frac{1}{2}$ und im Pyknit 3mal soviel wie das Aluminium im Fluorsalze.

Cyanaluminium scheint nicht zu bestehen, denn Cyanwasserstoffsäure löst nicht Thonerdehydrat auf, und auch durch doppelte Zersetzung hat auf nassem Wege keine Verbindung hervorgebracht werden können.

Schwefelcyanaluminium wird durch Auflösung von Thonerdehydrat in Schwefelcyanwasserstoffsäure erhalten. Es schiesst in octaëdrischen, in der Luft beständigen Krystallen an.

B. Sauerstoffsalze von Aluminium.

Schwefelsaure Thonerde. 1. *Neutrale*, $\ddot{A}l\ddot{S}^3$, krystallisirt schwer in dünnen, biegsamen Blättchen von Perlmutterglanz. Sie hat einen süssen, zusammenziehenden Geschmack und löst sich in 2 Theilen kaltem Wasser, in Alkohol aber wenig oder gar nicht auf. Erhitzt schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, bläht sich auf und hinterlässt eine poröse aufgeschwollene Masse, die im Wasser unauflöslich zu sein scheint; nach einer Weile löst sie sich aber vollkommen auf. Bei fortgesetztem Glühen wird die Schwefelsäure vollkommen ausgetrieben. Das krystallisirte Salz enthält 48,53 Proc. oder 18 Atome Krystallwasser, welche 6mal den Sauerstoff der Erde enthalten. Eine concentrirte Auflösung dieses Salzes ist ein gutes Reagens auf Kali; wenn man es nämlich in ein kalihaltiges Salz hineintropft, so wird Alaun gefällt, weil derselbe in der concentrirten Flüssigkeit unlöslich ist. Dieses Salz kommt krystallisirt vor bei Pyromeni auf der vulkanischen Insel Milo im griechischen Archipelag, am Vulkan Pasto und in einer Uebergangsformation bei Saldana in Amerika.

2. *Einfach-basische schwefelsaure Thonerde*, $\ddot{A}l^2\ddot{S}^3$. Nach Maus erhält man dieses Salz, wenn man die concentrirte Auflösung des neutralen mit Thonerdehydrat digerirt. Die Säure nimmt alsdann noch einmal so viel Basis als im neutralen Salz auf. Nach dem Abdampfen bildet das basische Salz eine gummiähnliche Masse, die sich in einer kleinen

Menge Wassers auflöst, die sich aber zersetzt, wenn man die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt und kocht. Hierbei bleibt neutrales Salz in der Flüssigkeit, und es bildet sich ein Niederschlag, der das folgende Salz ist.

3. *Zweifach-basische schwefelsaure Thonerde*, $\dot{A}l\ddot{S}$. Dieses Salz erhält man, wenn man schwefelsaure Thonerde mit kaustischem Ammoniak niederschlägt. Ein Ueberschuss des Ammoniaks zieht die Säure nicht aus. Es bildet ein weisses Pulver, welches im Wasser nicht löslich ist. Es enthält 46,9 Proc. oder 9 Atome Wasser. Es kommt bei Halle an der Saale und bei Newhaven in England als Mineral vor.

Schwefelsaure Kali-Thonerde oder *Alaun*, $K\ddot{S} + \dot{A}l\ddot{S}^3$. Dieses, im Handel in grosser Menge vorkommende Salz wird in den verschiedenen Ländern auf verschiedene Weise gewonnen. In der Solfatara bei Neapel wittert Alaun aus dem heissen vulkanischen Boden aus, der gesammelt, durch Auflösen gereinigt und krystallisirt wird. Bei Tolfa im Kirchenstaat wird Alaun aus dem Alaunstein gewonnen, einem Mineral, welches die Bestandtheile des Alauns schon enthält, aber mit einem grossen Ueberschuss an Thonerde verbunden. Der Alaunstein wird geröstet, hierauf einige Zeit lang unter stetem Befeuchten der Luft ausgesetzt und ausgelaugt. Der nach dem Abdampfen der Lauge krystallisirende Alaun ist im Handel unter dem Namen römischer Alaun bekannt.—Am allgemeinsten wird der Alaun aus der Alaunerde und dem Alaunschiefer gewonnen. Beide sind bituminöse, brennbare thonerdehaltige Mineralien, die geröstet, längere Zeit der Luft ausgesetzt und nachher ausgelaugt werden. Bei dem Rösten verwandelt sich der Schwefel des in dem Alaunerz enthaltenen Schwefeleisens in Schwefelsäure, die sich hauptsächlich mit der Thonerde des Alaunerzes verbindet. Nachdem die Lauge, welche ausser schwefelsaurer Thonerde, in der Regel auch viel Eisensalz enthält, durch längeres Stehen in einem offenen Behälter sich geklärt und basisches schwefelsaures Eisenoxyd abgesetzt hat, wird sie durch Eindampfen concentrirt, und alsdann ein Kalisalz, am gewöhnlichsten schwefelsaures Kali oder Chlorkalium (Seifensiederfluss), unter Umrühren zugesetzt. Dabei scheidet sich der Alaun in Gestalt eines

Krystallmehls ab; er wird von der Mutterlauge befreit, in kochendem Wasser wieder aufgelöst, und umkrystallisirt. — In Frankreich endlich fabricirt man auch Alaun auf die Weise, dass man fein gemahlenen Thon mit Schwefelsäure erhitzt, die Masse auslaugt und der concentrirten Lauge schwefelsaures Kali zusetzt.

Der Alaun krystallisirt in regulären Octaëdern, oft von sehr bedeutender Grösse. Er kann auch in Würfeln krystallisirt erhalten werden, wenn man seine Auflösung so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, als noch der anfangs entstehende Niederschlag zu verschwinden fortfährt. Bei der Krystallisation bilden sich dann würfelförmige Krystalle, indem die Auflösung sich trübt und ihren gewöhnlichen Sättigungsgrad wieder annimmt. Der Alaun hat einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack und löst sich in 18,363 Th. kaltem und 0,75 kochendheissem Wasser auf. Er verwittert an der Luft äusserlich nur schwach, schmilzt in der Wärme und verliert unter Aufschäumen sein Krystallwasser, welches 45½ Proc. oder 24 At. beträgt. Die zurückbleibende Masse nennt man gebrannten Alaun. Sie scheint im Wasser anfangs ganz unlöslich zu sein, löst sich aber nach längerer Zeit völlig auf, — ein Umstand, welcher bei mehreren anderen Salzen nach dem Brennen eintritt. In starkem Feuer wird er fast gänzlich zersetzt und giebt etwas Sauerstoffgas. Er wird in der Färberei, Lederbereitung und anderen Gewerben in grosser Quantität gebraucht; auch wird er in der Heilkunde angewendet.

Im Handel kommen mehrere Alaunsorten vor, unter welchen sich vor allen andern der sogenannte römische Alaun, wegen seiner vorzüglichen Brauchbarkeit, auszeichnet. Dieser Alaun ist fleischroth von einer Spur mechanisch eingemengten Eisenoxyds, er enthält aber kein chemisch gebundenes Eisenoxyd, wovon die übrigen Sorten zwar nur 0,007 bis 0,005 Th. mit sich führen, welcher höchst unbedeutende Eisengehalt aber doch auf verschiedene Farben schädlich einwirkt. Wenn man indessen Alaun in so wenig kochendem Wasser, als möglich, auflöst, und die Lösung unter Umrühren erkalten lässt, oder wenn man ihn sonst sorgfältig umkrystallisirt, so wird ein eisenfreier Alaun erhalten, der zu demselben Behuf, wie der römische, gebraucht werden kann.

Wenn man 3 Theile gebrannten Alaun und 1 Theil gebrannten Kienruss in einer passenden Glasflasche, welche in einen Tiegel gestellt und mit Sand umgeben wird, bei vorsichtig verstärkter Hitze brennt, bis sich eine blaue Flamme in der Mündung der Flasche zeigt, dann aber, wenn diese Flamme 2 bis 3 Minuten fortgebrannt hat, die Flasche mit einem Kreidepfropf verstopft und im Tiegel langsam abkühlen lässt, so erhält man ein schwarzes, kohliges Pulver, das sich an der Luft entzündet, und nach seinem Erfinder Homberg's Pyrophor genannt wird. Nach einer Angabe von Coxe muss man die Flasche verschliessen, wenn sich eine rothe Flamme in der Oeffnung zeigt, und man zerstört die Entzündlichkeit des Pyrophors leichter durch zu starkes, als durch zu schwaches Brennen. Er ist ein Gemenge von Kohle, Thonerde und Schwefelkalium. Er entzündet sich in feuchter Luft von selbst, jedoch nicht in trockner. Im Sauerstoffgase entzündet er sich ebenfalls und brennt darin mit einer vorzüglichen Lebhaftigkeit. Schwefelsaure Thonerde ohne Kali giebt keinen Pyrophor; dagegen kann man ihn mit schwefelsaurem Kali ohne Thonerde bereiten, wie bereits im Bd. II. p. 305 angeführt wurde. Die Ursache seiner Entzündlichkeit ist der, durch die Gegenwart der Thonerde und der überschüssigen Kohle vertheilte Zustand des Schwefelkaliums, in welchem es sich durch die Condensirung von Wassergas erhitzt und entzündet. Es ist im Ganzen eine Erscheinung von der nämlichen Art, wie bei dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen.

Die Bestandtheile des Alauns können sich in mehreren Verhältnissen verbinden, wovon ein Beweis ist, dass man lange Alkali zu einer Alaunauflösung mischen kann, während sich der Niederschlag doch immer wieder auflöst. Nach Maus bildet sich hierbei einfach-basische schwefelsaure Thonerde, die sich aber, wie oben schon erwähnt wurde, bei der Krystallisation wieder zersetzt. Wird dagegen Thonerdehydrat mit einer Auflösung von Alaun gekocht, so wird derselbe zu einem im Wasser unauflöslichen Doppelsalz verwandelt, worin das Verhältniss der hinzugetretenen Thonerde nicht untersucht ist. War das Hydrat im Ueberschuss vorhanden, so wird der Alaun völlig ausgefällt. Der sogenannte Alaunstein von Tolfa enthält ein schuppig angeschossenes, stark

decrepitirendes Mineral eingeschlossen, welches in derber Form die Hauptmasse des Alaunsteins ausmacht. Die Analysen, welche wir davon haben, geben nicht hinreichend über dessen quantitative Zusammensetzung Aufschluss, und es wäre möglich, dass es dieselbe Zusammensetzung habe, wie das auf nassem Wege bereitete basische Salz, und dass die Wirkung des Brennens, wodurch es in Alaun verwandelt wird, darin bestehe, dass die Thonerde, mit dem Verlust ihres Wassers und als gebrannte Thonerde, die Verwandtschaft zum Alaun verloren habe, der nun frei wird und ausgezogen werden kann.

Schwefelsaure Natron-Thonerde, Natron-Alaun, $\dot{N}a\ddot{S} + \ddot{A}l\ddot{S}^3$, wird erhalten, wenn schwefelsaures Natron und schwefelsaure Thonerde mit einander vermischt und die concentrirte Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Das Doppelsalz schiesst, der Form nach, wie der gewöhnliche Alaun an, aber die Krystalle verwittern in der Luft und zerfallen zu einem Mehl. Es ist sehr leicht auflöslich im Wasser, wovon 10 Th. bei + 16° 11 Th. Natron-Alaun auflösen. Er besteht, wie der Kali-Alaun, aus 1 At. von jedem Salz, aber er enthält 26 Atome oder 49 Procent Krystallwasser.

Schwefelsaure Ammoniak-Thonerde, Ammoniak-Alaun, $\dot{N}H^4\ddot{S} + \ddot{A}l\ddot{S}^3$. Er kommt zuweilen im Handel vor, und wird gewonnen, wenn bei der Alaunfabrikation der Lauge, statt eines Kalisalzes, ein Ammoniaksalz zugesetzt wird, wozu man das rohe kohlensaure oder schwefelsaure Ammoniak oder auch gefaulten Harn nimmt. Der Ammoniak-Alaun ist dem Ansehen nach nicht vom Kali-Alaun zu unterscheiden. Wie dieser enthält er 24 Atome oder 48,9 Proc. Krystallwasser. Bei gelindem Glühen verhält er sich wie der Kali-Alaun, aber bei stärkerer Hitze hinterlässt er reine Thonerde. Er findet sich natürlich in einem Braunkohlenlager bei Tschermig in Böhmen.

Unterschwefelsaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{S}^3$, erhält man durch Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit unterschwefelsaurer Baryterde. Die Auflösung zersetzt sich beim Abdampfen und es ist schwer, das Salz krystallisirt zu erhalten. Nach Heeren bildet es keine Doppelsalze mit dem Kali- und Ammoniak-Salz.

Schwefligsaure Thonerde, $\ddot{A}l\dot{S}^3$, ist im Wasser unlöslich, aber auflöslich in überschüssiger schwefliger Säure. Im Kochen wird die Lösung vollständig gefällt und setzt das neutrale Salz ab. Beim Glühen verliert es die Säure.

Salpetersaure Thonerde, $\ddot{A}l\dot{N}^3$, schiesst aus einer bis zur Syrupdicke abgedampften Auflösung in strahligen Krystallen an; bei schnellem Eintrocknen bildet dieses Salz eine gummiähnliche Masse. An der Luft zerfliesst es, in Alkohol ist es löslich. Im Feuer wird es zersetzt. Fällt man eine Auflösung dieses Salzes mit kaustischem Ammoniak, so entsteht ein kleisterartiger Niederschlag, der ein *basisches* Salz ist, aus welchem die Säure nicht durch überschüssiges Ammoniak ausziehbar ist.

Phosphorsaure Thonerde. 1. *Neutrale.* $\ddot{A}l^2\ddot{P}^3$, ist ein im Wasser unlösliches Salz. In überschüssiger Phosphorsäure ist es löslich, und das saure Salz ist eine zerfliessliche gummiähnliche Masse. Das neutrale Salz giebt beim Schmelzen ein porzellanartiges, und das saure ein durchsichtiges Glas. — Die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen ist im Allgemeinen eine schwierige Aufgabe. Nach Otto soll man jedoch leicht diesen Zweck erreichen, wenn man die Lösung der phosphorsauren Thonerde mit einer hinreichenden Menge Weinsäure versetzt, kaustisches Ammoniak und alsdann eine Lösung von Chlormagnesium zumischt so lange, als noch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederfällt.

2. *Einfach-basische*, $\ddot{A}l^4\ddot{P}^3$, entsteht, wenn eine Auflösung von phosphorsaurer Thonerde in einer Säure mit überschüssigem Ammoniak gefällt wird. Das basische Salz löst sich unverändert in kaustischem Kali oder Natron auf, und wird durch Säuren oder Salmiak wieder gefällt. Es macht einen Bestandtheil eines strahlig krystallisirten Minerals, des *Wawellits*, aus, welcher eine Verbindung von basischer phosphorsaurer Thonerde mit Fluoraluminium ist, analog der Verbindungsweise, die wir bereits bei der basischen phosphorsauren Kalkerde kennen gelernt haben, und wie wir sie nachher auch bei dem entsprechenden Bleisalz finden werden. Der Wawellit enthält 27,8 Procent Krystallwasser, und seine Zusammensetzung kann durch die Formel $AlF^3 + 3\ddot{A}l^4\ddot{P}^3 + 36\dot{H}$ ausgedrückt werden.

Phosphorsaure Lithion-Thonerde, $\dot{L}^2\ddot{P} + \ddot{A}l^4\ddot{P}^3$. Dieses basische Doppelsalz bildet ein Mineral, den *Amblygonit*, welcher bei Churdorf in Sachsen vorkommt. Künstlich erhält man diese Verbindung, wenn eine gesättigte Auflösung von phosphorsaurer Thonerde in kaustischem Kali mit einem Lithionsalz vermischt wird.

Phosphorsaure Ammoniak-Thonerde hat man natürlich vorkommend, in erdiger Gestalt, in einer vulkanischen Grotte auf der Insel Bourbon gefunden.

Phosphorigsaure Thonerde, $\ddot{A}l^2\ddot{P}^3$, ist im Wasser wenig löslich. Mischt man zu einer concentrirten Alaun-Auflösung eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung von Phosphorsuperchlorür im Wasser, so entsteht ein Niederschlag, der anfänglich wieder verschwindet, nachher aber beständig bleibt. Er ist phosphorigsaure Thonerde; beim Kochen der Flüssigkeit schlägt sich eine neue Menge nieder. Beim Erhitzen giebt dieses Salz keine ähnliche Feuererscheinung wie das Magnesiumsalz.

Unterphosphorigsaure Thonerde, $\ddot{A}l\dot{P}^3$, trocknet zu einer gummiähnlichen, an der Luft beständigen Masse ein.

Ueberchlorsaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{C}l^3$, ist nicht krystallisirbar, zerfliesst an der Luft, ist in Alkohol löslich.

Chlorsaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{C}l^3$, ist ein zerfliessliches Salz, welches wie das Talkerdesalz gewonnen werden kann. Es verpufft kaum auf glühenden Kohlen, brennt aber mit einer veilchenblauen Flamme.

Kohlensäure Thonerde giebt es gar nicht. Nach Saussure's Versuchen löst sich eine geringe Menge Thonerde in kohlensaurem Wasser auf, fällt aber gleich wieder zu Boden, sobald die Kohlensäure verdunstet ist. Wird die Thonerde mit kohlensauren Alkalien im Ueberschusse niedergeschlagen, so ist der Niederschlag ein unlösliches Doppelsalz aus Kohlensäure, Alkali und Thonerde, das sich in Säuren mit Brausen auflöst.

Oxalsaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{C}^3$, ist nicht auflöslich. Mit einem Ueberschusse an Säure ist sie jedoch leicht lösbar, zerfliessend und nicht krystallisirbar. Durch Alkohol wird sie nur in geringerem Grade aufgelöst. Die Auflösung dieses Salzes wird nicht von unterschwefligsaurer Kalkerde getrübt.

Oxalsaure Kali-Thonerde erhält man durch Sättigung des sauren Kalisalzes mit Thonerdehydrat. Sie bildet eine gummiartige, nicht zerfliessende, im Wasser leicht auflösliche Masse.

Borsaure Thonerde, mit einem kleinen Ueberschuss an Säure ist ein zerfliessendes, zusammenziehendes Salz, welches im Feuer zu Glas schmilzt. Das neutrale Salz soll unauflöslich sein.

Kieselsaure Thonerde kommt im Mineralreich sehr häufig vor. Die gewöhnlichen Thonarten sind kieselsaure Thonerde, aber bis jetzt so wenig untersucht, dass sich nichts mit Bestimmtheit über ihre quantitative Zusammensetzung sagen lässt. Nach einer von Sefström angestellten Untersuchung des feuerfesten Thons von Höganäs in Schonen und von Stourbridge in England, enthält darin die Kieselsäure 3mal den Sauerstoff der Thonerde. Der durch Verwitterung entstandene, sogenannte Porzellanthon hat, als Rückstand von einem Zersetzungs-Prozesse, eine verschiedene und zufällige Zusammensetzung hinsichtlich der Proportionen.

Basische kieselsaure Thonerde bildet ein krystallisirtes, meist hellblaues, sehr hartes Mineral, welches *Disthen* oder *Cyanit* genannt wird, und worin die Thonerde 2mal den Sauerstoff der Kieselsäure enthält, $= \ddot{A}l^2\ddot{S}i$.

Kieselsaure Kali-Thonerde ist das im Mineralreich am Allgemeinsten vorkommende Doppelsalz, und macht einen sehr bedeutenden Theil der festen Masse der Erdrinde aus. Es kommt in mehreren Verhältnissen der Bestandtheile vor, aber das gewöhnlichste ist:

1. *Feldspath*, er ist so zusammengesetzt, dass, wenn der Kiesel mit Schwefel vertauscht wird, wasserfreier Alaun entsteht, er besteht also aus 1 Atom neutralem kieselsauren Kali, verbunden mit 1 Atom neutraler kieselsaurer Thonerde, $= \dot{K}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i^3$. Der Feldspath ist meist nur krystallinisch; er macht einen der drei Hauptbestandtheile des Gneises und Granits aus. Er ist sehr schwer schmelzbar, und wird nicht von Säuren oder Alkalien auf nassem Wege zerlegt.

2. *Amphigen* oder *Leucit* ist ein, hauptsächlich in der Lava des Vesuvs vorkommendes krystallisirtes Doppelsalz, worin das gegenseitige Verhältniss des Kali's und der Thon-

erde dasselbe wie im Feldspath ist, worin aber die Kieselsäure nur 2mal den Sauerstoff der Basen enthält, seine Zusammensetzungsformel ist also $\dot{K}^3\ddot{S}i^2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i^2$. Es ist durchaus unschmelzbar, und wird auf nassem Wege weder durch Säuren, noch Alkalien zerlegt. Auf nassem Wege erhält man eine ähnliche Verbindung durch Fällung einer gesättigten Auflösung von Thonerde in Kali mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali.

3. Werden Kieselsäure und Thonerde mit einem Ueberschuss von Kali zusammengeschmolzen, und aus der geschmolzenen Masse alles Auflösliche mit Wasser ausgezogen, so bleibt ein Pulver unaufgelöst zurück, worin sich Kali und Thonerde in demselben Verhältnisse vorfinden, wie in den vorigen, worin aber der Sauerstoff der Kieselsäure dem der Basen gleich ist. Die Zusammensetzungsformel für dieses basische Doppelsalz ist also $\dot{K}^3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$.

Dieselbe Verbindung ist in einem zu Fredriksvärn in Norwegen vorkommenden Minerale enthalten, welches man *Elaeolith* nennt, worin sie aber mit dem entsprechenden Natronsalze vermischt ist. Diese Verbindung ist leicht schmelzbar, und wird auf nassem Wege von Säuren, nicht aber von Alkalien zerlegt.

Kieselsaure Natron-Thonerde kommt viel weniger allgemein als das Kalisalz vor, hat aber völlig entsprechende Sättigungsgrade.

1. *Natronfeldspath* oder *Albit*, $\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i^3$, ist dem Feldspath sehr ähnlich und verhält sich, wie dieser, im Feuer, und zu Säuren und Alkalien.

2. *Analcim* ist proportional mit dem Leucit und findet sich ebenfalls in Laven, meistentheils am Aetna und im Fassathal in Tyrol; er ist wie der Leucit krystallisirt, enthält aber 8,27 Procent oder 6 Atome Krystallwasser, und seine Zusammensetzung wird durch $\dot{N}a^3\ddot{S}i^2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i^2 + 6\dot{H}$ ausgedrückt.

3. Die dritte Verbindung kann analog wie das entsprechende Kalisalz erhalten werden. Auch diese findet sich als Mineral krystallisirt in sechsseitigen Prismen, unter anderen in den Auswürflingen des Vesuvs, und wird *Nephelin* genannt. — Ein Doppelsalz mit Krystallwasser, bestehend aus 1 Atom neutralem kieselsauren Natron und 3 At. basischer kieselsau-

rer Thonerde, $= \dot{N}a\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{H}$, findet sich häufig krystallisirt in den Gesteinen älteren vulkanischen Ursprungs, und wird *Mesotyp* genannt. Ein anderes, nach der Formel $\dot{N}a^3\ddot{S}i^2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$ zusammengesetzt, welches aber noch eine Chlorverbindung eingemischt enthält, ist der *Sodalith*.

Kieselsaure Lithion - Thonerde. Es giebt zwei Verbindungsstufen von diesem Doppelsalz, welche beide als Mineral vorkommen, und auf 1 Atom Alkali 1 Atom Thonerde enthalten. 1. *Petalit*, ein weisses, blättrig krystallinisches, feldspathartiges Mineral, welches bis jetzt nur in der Eisengrube auf Utö vorgekommen ist. Es besteht aus 1 Atom zweifach kieselsaurem Lithion und 1 Atom neutraler kieselsaurer Thonerde, $= \dot{L}\ddot{S}i^2 + \ddot{A}l\ddot{S}i^3$. 2. *Spodumen*, ein krystallinisches, ebenfalls dem Feldspath ähnliches Mineral, welches leicht schmelzbar und auf nassem Wege nicht von Säuren oder Alkalien zersetzbar ist. Es besteht aus 1 Atom neutralem kieselsauren Lithion und 1 Atom basischer kieselsaurer Thonerde, $= \dot{L}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i^2$.

Kieselsaure Baryt-Thonerde bildet ein krystallisirtes Mineral mit Krystallwasser, den *Kreuzstein* oder *Harmotom*.

Kieselsaure Kalk - Thonerde bildet sehr viele Verbindungen in mehreren verschiedenen Verhältnissen und meistens mit Krystallwasser. Nach dem gleichen Zusammensetzungs-Verhältnisse mit dem Feldspathe bildet es den *Stilbit*, welcher zugleich 6 Atome Krystallwasser enthält. Andere Verbindungen dieser beiden Basen, bisweilen zugleich gemischt mit einem der Alkalien, in veränderlichen Verhältnissen, sowohl zwischen den Basen, als zwischen dieser und der Säure, sind: *Heulandit*, *Brewsterit*, *Laumonit*, *Prehnit*, *Scolezit*, *Chabasit*, *Mesolith*, *Mesol*, *Thomsonit*, *Labrador*, *Ittnerit*, *Paranthin* oder *Scapolith*, *Axinit*, *Turmalin*, *Epidot* oder *Zoisit*, *Glimmer*, *Talk*, verschiedene *Granaten*, *Essonit* und *Gehlenit*.

Kieselsaure Talk-Thonerde bildet ein Mineral vom Cap Lizzard in Cornwall, den *Seifenstein*, merkwürdig wegen seiner äusseren Aehnlichkeit mit venetianischer Seife, sowohl hinsichtlich des Ansehens als der Fettigkeit bei dem Anfühlen. Beide Basen enthalten gleich viel Sauerstoff, und der Sauerstoff der Säure ist zu dem der Basen wie 2 : 1, eine

Zu-

Zusammensetzungsformel ist $\dot{Mg}^3\ddot{Si}^2 + \ddot{Al}\ddot{Si}^2 + 6\dot{H}$. Eine andere Verbindung zwischen denselben Bestandtheilen, die man *Dichroit* (zweifarben) nennt, wegen ihrer Eigenschaft, in einer Richtung fast farblos und in einer anderen blau zu erscheinen, enthält auf 1 Atom basische kieselsaure Talkerde 3 At. basische kieselsaure Thonerde $= \dot{Mg}^3\ddot{Si}^2 + 3\ddot{Al}\ddot{Si}$. Ausserdem geht kieselsaure Talkerde mit kieselsaurer Thonerde in die Zusammensetzung verschiedener anderer Mineralien ein, z. B. in einige Glimmerarten, einige Granaten, in Sordawalith. — Die Beispiele von kieselsauren Doppelsalzen, welche ich hier aus dem Mineralreiche entnommen habe, weit entfernt, vollständige Beschreibungen dieser mehr und weniger interessanten Verbindungen zu sein, mögen indessen dazu dienen, den Zusammenhang zwischen Mineralogie und Chemie zu zeigen; und wenn ich, für eine vollständigere Kenntniss derselben, den jungen Chemiker auf das Studium der Mineralogie verweisen muss, so wird er auf der anderen Seite finden, dass diese letztere Wissenschaft nichts anderes ist, als eine Fortsetzung der Chemie, dass sie die Chemie der natürlich vorkommenden Verbindungen ist.

Kieselsaure Thonerde macht die Basis von *Steingut*, *Fayence* und *Porzellan* aus.

Das *Porzellan* war schon vor langer Zeit bekannt, die Fabrikation desselben war aber ein Geheimniss der Chinesen. In Deutschland wurde es erst im Jahre 1706 von Böttcher in Dresden entdeckt, und dann durch Réaumur, Tschirnhausen u. a. genauer bekannt.

Das Hauptmaterial bei der Fabrikation des Porzellans ist ein reiner, farbloser, sehr feuerbeständiger Thon (Porzellanthon, Kaolin), welcher offenbar durch Verwitterung von feldspathartigen Gesteinen entstanden ist. Er wird sehr sorgfältig geschlämmt und mit einer gewissen Menge fein gemahlenen und geschlämmten Feldspaths sehr genau vermischt, welcher dazu dient, um mit dem an und für sich unschmelzbaren Porzellanthon im Feuer die halb verglaste Masse zu bilden, die man Porzellan nennt. Nachdem das Gemenge durch Abdampfen des Wassers eine gewisse Consistenz erlangt hat, pflegt man es gewöhnlich noch jahrelang an einem feuchten Orte aufzubewahren, wobei der Zusammenhang der kleinsten Theilchen vermindert, und eine vollständigere Zertheilung und inni-

gere Vermischung bewirkt zu werden scheint. Aus dieser Masse, nachdem sie nochmals sorgfältig durchstampft worden ist, werden nun die Gegenstände geformt. Nachdem sie lufttrocken geworden sind, werden sie bei schwacher Glühhitze gebrannt, verglüht, wodurch sie Zusammenhang genug erhalten, um nicht bei dem Eintauchen in die Glasurmasse zu erweichen, und doch porös genug werden, um das Wasser der letzteren sogleich einzusaugen. Die Glasurmasse, womit hierauf das verglühte Porzellan bedeckt wird, unterscheidet sich von der Glasur anderer Thonwaaren dadurch, dass sie kein Bleioxyd enthält und sehr schwer schmelzbar ist. Sie ist ein geschlämmtes Gemenge von fein gemahlenen Porzellanscherben, Gyps, Sand und Porzellanthon, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt wird. In diese Masse werden die verglühten Gegenstände, um sie mit Glasurmasse zu bedecken, einen Augenblick lang eingetaucht. Nachdem sie wieder lufttrocken geworden sind, werden sie in dem sogenannten Gutofen der heftigsten, 18 Stunden lang anhaltenden Weissglühhitze ausgesetzt, wobei die Masse in einen halb verglasten Zustand übergeht und die Glasurmasse zu einem dünnen glasigen Ueberzug schmilzt. So wird das ächte Porzellan gemacht, welches sich von Steingut und Fayence dadurch unterscheidet, dass es keinen erdigen, sondern einen glasartigen Bruch hat, und dass es durchscheinend ist. Zum Theil wird es nachher noch bemalt und die Farben in einem besonderen Muffelofen auf die Glasur eingebrannt. Nur wenige Farben sind so feuerbeständig, dass sie die Hitze des Gutofens aushalten und also unter die Glasur aufgetragen werden können; diese sind das Kobaltoxyd, das Chromoxyd und das Uranoxyd.

Steingut (Fayence fine, Wedgewood), ist nächst dem Porzellan die feinste Töpferwaare und diesem im Aeusseren sehr ähnlich. Es hat aber einen erdigen Bruch, ist nicht durchscheinend, nicht klingend, und seine Glasur ist bleioxydhaltig. Das Material dazu ist ein feiner, blaulicher, feuerfester Thon, der sich weiss brennt. Er wird einer sehr sorgfältigen mechanischen Präparation unterworfen und mit einer bedeutenden Menge von Kieselerde versetzt. Hierzu wird in England calcinirter und fein geschlämmter Feuerstein genommen. Im Uebrigen wird wie beim Porzellan verfahren, nur mit dem Unterschiede, dass das Verglühen bei der stärksten,

und das Einbrennen der Glasur, wegen ihrer Leichtschmelzbarkeit, bei einer viel schwächeren Hitze geschieht.

Fayence (unächtes Porzellan, Fayence commune). Es giebt in neuerer Zeit so viele Varietäten von dieser und der vorhergehenden Töpferwaare, dass es oft schwer ist, einen richtigen Unterschied festzustellen. Im Allgemeinen aber versteht man unter Fayence eine feinere Töpferwaare, die aus einem gewöhnlichen, sich nicht weiss brennenden Thon mit einem Zusatz von Sand gemacht wird, und die sich vom Steingut dadurch unterscheidet, dass sie mit einer gefärbten oder einer undurchsichtigen, weissen Glasur versehen ist. Die Glasur ist ein zusammengeschmolzenes Gemenge von kieselsaurem Alkali mit kieselsaurem Bleioxyd und Zinnoxyd, welches letztere die Undurchsichtigkeit hervorbringt.

Gemeines Steingut oder *Steinzeug*, wozu die grauen, braunen, oder schwarzblauen sogenannten steinernen Krüge und Töpfe, die Mineralwasserkrüge etc. gehören, ist gewissermaassen eine grobe, gefärbte, harte Porzellanmasse, und unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden dadurch, dass es im Bruch nicht erdig, sondern verglast erscheint, so dass es am Stahl Funken giebt, und seine Glasur nicht bleihaltig ist. Es wird aus einem kalkfreien Thon, gewöhnlich mit Zusatz von Sand, gemacht und bei einer sehr starken Hitze gebrannt. Wenn der Ofen in voller Glut ist, wird Kochsalz hineingeworfen, welches sich verflüchtigt, sich auf der Oberfläche des Geschirres mit dessen Masse in der Art zersetzt, dass sich das Natron mit der Kieselsäure und Thonerde verbindet, und so eine Glasur bildet.

Gemeine Töpferwaare. Das Material dazu ist ein, gewöhnlich kalk- und eisenhaltiger Thon von sehr verschiedener Beschaffenheit, wenig feuerbeständig und beim Brennen sich mehr oder weniger roth färbend. Er wird theils geschlämmt, theils ungeschlämmt verarbeitet, und gewöhnlich werden mehrere Thonarten zusammengemischt, wenn der eine zu mager, der andere zu fett ist. Die Waare wird zum Theil glasirt, zum Theil nicht glasirt (Blumentöpfe, Zuckerhutformen). Die Glasur ist sehr leicht schmelzbar und besteht aus kieselsaurem Bleioxyd und kieselsaurer Thonerde. Man wendet dazu fein gemahlene Bleiglätte oder Bleiglanz an, die mit einer gewissen Menge Lehm oder geschlämmtem Sand versetzt und mit Wasser

zu einem dünnen Brei angerührt werden, in welchen die zu glasirende Waare eingetaucht wird. Wenn diese Glasur richtig gemacht ist, nicht zu viel Bleioxyd enthält und gehörig eingebrannt ist, hat man die so viel besprochenen Nachtheile von ihr auf die Gesundheit nicht zu befürchten. Keiner der bis jetzt gemachten Versuche, eine bleifreie Glasur für das gewöhnliche irdene Geschirr darzustellen, hat ein dem Zweck ganz entsprechendes Resultat gegeben.

Ziegelsteine, *Dachziegeln*, werden aus gemeinem Thon, Thonmergel oder Lehm gemacht. Sie sind von ausserordentlich verschiedener Beschaffenheit, heller oder dunkler gefärbt, leicht schmelzbar oder feuerbeständig, je nach der Beschaffenheit des Thons, ob er mehr oder weniger Eisenoxyd, mehr oder weniger Kalkerde enthält. Je mehr er Kalkerde enthält, um so leichter schmilzt er, was für gewisse Arten von Ziegeln vortheilhaft ist, indem sie dann beim Brennen halb verglast werden. Der Thon wird gut durchgearbeitet, mit mehr oder weniger Sand versetzt, geformt und gebrannt.

Essigsaure Thonerde, $\ddot{A}l\bar{A}^3$. Dieses Salz ist stets sauer, und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Dieses Salz hat, nach Gay-Lussac, sobald es unrein ist, die Eigenheit, dass, wenn man eine, so viel als möglich neutralisirte, Auflösung davon heiss macht, dieselbe sich trübt, während der Abkühlung aber sich wieder klärt. Die Thonerde hat zur Essigsäure eine nur schwache Verwandtschaft. Man bereitet dieses Salz zum Behuf der Färbereien aus essigsaurem Bleioxyd, welches man mit Alaun fällt, wodurch die Schwefelsäure sich abscheidet, und ein Gemenge von essigsaurem Kali, und essigsaurer Thonerde in der Auflösung zurückbleibt.

Weinsaure Thonerde, $\ddot{A}l\bar{T}^3$, ist gummiartig, nicht zerfliessend, leicht im Wasser auflöslich. Zum Behuf der Färberei, wo sie als Beizmittel gebraucht wird, bereitet man ein saures Salz, indem man Weinstein mit Alaun und Wasser vermischt. 2 Theile Weinstein und 8 Th. Alaun lösen sich in 8 Theilen Wasser durch Kochen auf. Die Flüssigkeit giebt, nach dem Abdampfen, eine weisse, saure Masse, die in der Luft klebrig wird und im Wasser sehr leicht auflöslich ist. Die Auflösung der weinsauren Thonerde wird weder durch kohlensaure, noch kaustische Alkalien gefällt; ein Umstand

der bei mehreren Erden und Metalloxyden eintrifft. Arosenius fand, dass das *Lycopodium complanatum*, dessen Aufguss man in der Färberei als Beizmittel gebraucht, dieses Salz von der Natur fertig gebildet enthält. In keinem anderen Gewächse fand man bis jetzt Thonerdesalze. Sowohl neutrale als saure weinsaure Alkalien lösen Thonerdehydrat reichlich auf und bilden damit auflösliche basische Doppelsalze.

Citronensaure Thonerde, $\ddot{A}l\bar{C}^3$, ist im Wasser unauflöslich, löst sich aber in überschüssiger Säure.

Aepfelsaure Thonerde, $\ddot{A}l\bar{M}^3$, löst sich im Wasser auf, ist gummiartig und wird weder durch Kali noch Ammoniak gefällt.

Bernsteinsaure Thonerde, $\ddot{A}l\bar{S}^3$, ist im Wasser wenig löslich. Mit einem Ueberschuss an Säure lässt sie sich krystallisiren.

Ameisensaure Thonerde, $\ddot{A}l\bar{F}^3$, ist zerfliessend und gummiartig.

Knallsaure Thonerde, $\ddot{A}l\dot{C}y^3$, wird beim Abdampfen gelb, und hinterlässt eine gelbe, unvollkommen krystallisirte, neutrale, in Wasser lösliche Masse, die sowohl durch Erwärmung als Stoss schwach explodirt.

Selensaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{S}e^3$, verhält sich wie das schwefelsaure Salz, und bildet unter denselben Umständen wie dieses die analogen basischen Salze.

Selenigsaure Thonerde. Das *neutrale* Salz, $\ddot{A}l\ddot{S}e^3$, ist unlöslich und entsteht, wenn Chloraluminium, das durch Abdampfen alle überschüssige Säure verloren hat, im Wasser aufgelöst und mit selenigsaurem Ammoniak gefällt wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht durch selenige Säure niedergeschlagen, sondern dazu ist ein neutrales selenigsaures Alkali nöthig. Der Niederschlag ist ein weisses Pulver. Er giebt durch Glühen zuerst Wasser und nachher die Säure. *Zweifach-selenigsaure Thonerde* wird erhalten, wenn das neutrale Salz oder das Hydrat der Thonerde in seleniger Säure aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft wird. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farblosen, wasserklaren Masse ein.

Tellursaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{T}e^3$, scheidet sich als ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der in einem Ueberschuss

des Thonerdesalzes auflöslich ist. Erst wenn dieses bis zu einem gewissen Grade zersetzt ist, wird der Niederschlag beständig.

Tellurigsaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{T}e^3$, fällt in weissen, voluminösen Flocken nieder, und ist in überschüssigem Thonerdesalz nicht löslich.

Arseniksaure Thonerde, $\ddot{A}l^2\ddot{A}l^3$, ist unlöslich. Löst sich in überschüssiger Säure zu einem nicht krystallisirenden, leicht löslichen, sauren Salz auf.

Vanadinsaure Thonerde, $\ddot{A}l\ddot{V}^3$, ist ein gelber, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Chromsaure, *molybdänsaure*, *wolframsaure*, *antimonsaure* und *tantalsaure Thonerde*, sind alle im Wasser unlöslich.

C. Schwefelsalze von Aluminium.

Die grosse Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff macht es ungewiss, ob es auf nassem Wege Schwefelsalze bilden kann. Nach der Analogie mit Beryllium und Yttrium zu schliessen, sollte man erwarten, dass einige Schwefelsalze vom Aluminium auf nassem Wege existiren könnten; indessen ist es immer sehr schwer, mit Gewissheit diejenigen Fälle zu unterscheiden, wo keine Zersetzung stattfindet, wenn man ein aufgelöstes Kalium-Schwefelsalz mit einem Aluminiumsalz vermischt, und diejenigen, wo das Aluminium-Schwefelsalz, nach geschehener Zersetzung, aufgelöst bleibt. Die Niederschläge, welche die Schwefelsalze in aufgelösten Aluminiumsalzen hervorbringen, sind gewöhnlich nur Gemenge von Thonerde mit dem Sulfid, denn die Flüssigkeit nimmt den Geruch nach Schwefelwasserstoff an, welches sich durch Oxydation der Schwefelbase des hinzugefügten Schwefelsalzes, auf Kosten des Wassers, gebildet hat. Ein anderer Beweis, dass der Niederschlag nur eingemengtes Thonerdehydrat oder basisches Salz enthält, ist, dass Säuren die mit dem Sulfid gemengte Thonerde auflösen, ohne dass sich dabei Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wir kennen also noch keine Thatsachen, die mit Gewissheit beweisen, dass es Aluminium-Schwefelsalze in aufgelöstem Zustande giebt. Indessen ist nicht zu zweifeln, dass diese Salze auf trocknem Wege gebildet werden können, dadurch, dass man die Sulfide mit

Schwefelaluminium zusammenschmilzt; untersucht sind aber die Verbindungen noch nicht.

X. Salze von Beryllium.

Die Berylliumsalze zeichnen sich durch einen zusammenziehenden, süssen Geschmack aus. Sie werden von den Alkalien gefällt, aber der Niederschlag wird von einem Ueberschuss sowohl von kaustischem Kali und Natron, als auch von den kohlensauren Alkalien aufgelöst; die letzteren lösen jedoch weit weniger von der Erde auf. Sie werden nicht von Kaliumeisencyanür, wohl aber von Kalium-Sulfhydrat, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, gefällt. Ein charakteristisches Kennzeichen für ein Berylliumsalz ist, dass, wenn eine warme Auflösung davon mit einer ebenfalls warmen Auflösung von Fluorkalium vermischt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, und diess Gemisch dann erkalten gelassen wird, dabei ein schwerlösliches Doppelsalz in kleinen, schuppigen Krystallen anschiesst.

A. Haloïdsalze von Beryllium.

Chlorberyllium, $\dot{G}Cl^3$. Im wasserfreien Zustande wird es nach derselben Methode erhalten wie das Chloraluminium. Es sublimirt sich dabei in weissen glänzenden Nadeln, ist leicht schmelzbar und leicht von Neuem sublimirbar. Im Wasser löst es sich unter Erhitzung auf, und an der Luft zerfliesst es rasch. Dampft man die Auflösung ab und glüht den Rückstand, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und es bleibt Beryllerde zurück. Sättigt man Chlorwasserstoffsäure mit Beryllerde und verdunstet bei gelinder Wärme, so erhält man eine gummiartige Masse, welche wasserhaltiges Chlorberyllium ist. *Saures Chlorberyllium* ist leicht krystallisirbar. Die Krystalle sind leicht in Wasser und in Alkohol löslich, und zerfliessen nicht an der Luft. *Basisches Chlorberyllium* entsteht, wenn man das neutrale Salz für sich oder mit dem Hydrat der Erde kocht, oder wenn man eine kalte Auflösung des ersteren unvollständig durch Ammoniak zersetzt. Es ist eine weisse, unlösliche, voluminöse Substanz.

Bromberyllium, $\dot{G}Br^3$. Im wasserfreien Zustande erhält man es durch Erhitzen von Beryllium in Bromdampf. Das

Metall verbrennt darin mit Lebhaftigkeit, und das Bromür sublimirt sich in farblosen, sehr schmelzbaren und sehr flüchtigen langen Nadeln, die sich unter starker Erhitzung im Wasser lösen.

Jodberyllium, $\mathrm{GI^3}$, wird wie das Bromür erhalten, dem es in seinen Eigenschaften gleicht.

Fluorberyllium, $\mathrm{GF^3}$, erhalten durch Auflösung von Beryllerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure, ist in allen Verhältnissen im Wasser löslich, und trocknet zu einer farblosen, vollkommen durchsichtigen Masse ein, welche sich bei $+60^0$ klar erhält, bei $+100^0$ aber Wasser verliert und milchweiss wird. Bei einer noch höheren Temperatur bläht es sich auf und schmilzt halb wie Alaun. Im Glühen entweicht ein Theil Säure, wenn nicht zuvor das Wasser vollkommen ausgetrieben war. Das geglühte Salz löst sich wieder ohne Rückstand im Wasser auf, und die Auflösung schmeckt weniger süss als die Berylliumsalze im Allgemeinen.

Beryllium-Kaliumfluorür fällt bei dem Vermischen beider Salze in kleinen Schuppen nieder. Dieses Salz ist in kochendem Wasser weit mehr auflöslich als in kaltem, und schiesst bei dem Erkalten der Auflösung in grösseren, schuppigen Krystallen an. — Es ist wahrscheinlich, dass die anderen Alkalien ebenfalls Doppelsalze mit dem Fluorberyllium geben, aber untersucht ist es nicht.

Kiesel-Fluorberyllium, $\mathrm{GF^3 + 2SiF^3}$, ist im Wasser leicht auflöslich und giebt einen klaren, farblosen Syrup, von zusammenziehendem, durchaus nicht süssem Geschmack. Bei dem Eintrocknen wird es weiss, und wenn die Auflösung Säure im Ueberschuss enthielt, so löst es sich dabei vom Gefässe ab. Das neutrale Salz setzt sich fest daran; aber in beiden Fällen löst es sich ohne Rückstand im Wasser. Wird es durch starkes Erhitzen zersetzt, so bläht es sich, wie Alaun, etwas auf.

Cyanberyllium und *Schwefelcyanberyllium* sind ganz unbekannt.

B. Sauerstoffsalze von Beryllium.

Schwefelsaure Beryllerde. Die Schwefelsäure kann mit der Beryllerde in verschiedenen Mengen vereinigt werden; löst man die Beryllerde in einem Ueberschuss von Säure auf,

dunstet sie dann so weit ab, dass die überschüssige Säure sich zu verflüchtigen anfängt, und digerirt man das Ganze mit Alkohol, so nimmt dieser die freie Säure auf und lässt *zweifach-schwefelsaure Beryllerde*, $\ddot{G}\ddot{S}^6$, zurück, welche krystallisirt erhalten werden kann. Wenn eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit frisch gefällter, reiner kohlensaurer Beryllerde digerirt wird, so entweicht Kohlensäuregas, und die Flüssigkeit enthält ein basisches Salz, $= \ddot{G}\ddot{S}^2$, welches man filtriren muss, ohne dass man es verdünnt. Dieses Salz trocknet zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse ein, welche noch heiss weich ist, und erhärtet während des Erkaltens. Sie schwillt auf, wenn sie erhitzt wird, wie Alaun. Wird die Auflösung dieses Salzes, ehe sie eintrocknet, mit Wasser gemischt, so entsteht eine Zersetzung; in der Flüssigkeit löst sich *neutrale schwefelsaure Beryllerde*, $\ddot{G}\ddot{S}^3$, auf, und es schlägt sich ein Salz nieder, welches einen noch stärkern Ueberschuss an Basis enthält, $= \ddot{G}\,\ddot{S}$.

Schwefligsaure Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{S}^3$, ist in Wasser löslich, und wird im Kochen zersetzt. Man erhält dieses Salz durch Auflösung des Hydrats in liquider schwefliger Säure.

Salpetersaure Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{N}^3$, krystallisirt schwer, zerfällt in starker und anhaltender Wärme zu Pulver, wird aber an der Luft wieder feucht. Im Alkohol ist sie auflöslich, und bei der Abdunstung hat sie grosse Neigung, die Säure fahren zu lassen und dann basisch zu werden.

Phosphorsaure Beryllerde, $\ddot{G}^2\ddot{P}^3$, ist unauflöslich, und giebt einen schleimigen Niederschlag. In einem Ueberschuss von Säure ist sie lösbar. Sie schmilzt bei dem Glühen zu einem klaren Glas.

Phosphorigsaure Beryllerde, $\ddot{G}^2\ddot{P}^3$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, und zersetzt sich bei der Destillation unter Feuererscheinung und Entwickelung von reinem Wasserstoffgas.

Unterphosphorigsaure Beryllerde, $\ddot{G}\dot{P}^3$, trocknet zu einer harten, im Bruche glasigen Masse ein.

Kohlensaure Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{C}^3$, ist ein flockiger, voluminöser Niederschlag. So wie man dieses Salz nach dem Auflösen in kohlensaurem Ammoniak und Ausfällung durch

Kochen erhält, ist es körnig und fällt leicht zu Boden. Nach dem Trocknen ist es leicht, fein und zart anzufühlen. Die kohlensaure Erde wird von kohlensaurem Alkali leichter als das Hydrat aufgelöst. Enthält die Flüssigkeit, woraus sie durch Kochen gefällt wird, ein Ammoniaksalz, so wird dieses allmählig von der kohlensauren Beryllerde zersetzt, während sich diese, unter Austreibung des Ammoniaks, auflöst.

Oxalsaure Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{C}^3$, ist im Wasser auflöslich und trocknet zu einer gummiartigen Masse von einem süsseren Geschmack ein, als irgend ein anderes Beryllerdesalz besitzt.

Kieselsaure Beryllerde. Im Mineralreich kommt als grosse Seltenheit, und bis jetzt nur bei Ekatherinenburg in Sibirien, eine Verbindung dieser Art vor, deren Zusammensetzung, nach Hartwall's Analyse, durch $\ddot{G}\ddot{S}i^2$ ausgedrückt werden kann. Dieses Mineral, welches man *Phenakit* genannt hat, ist in stumpfen, farblosen, undurchsichtigen Rhomboëdern krystallisirt und besitzt eine grosse Härte.

Kieselsaure Beryllerde bildet mit *kieselsaurer Thonerde* zwei verschiedene, als Mineralien vorkommende Doppelsalze, den Smaragd und den Euklas.

1. *Smaragd*, $\ddot{G}\ddot{S}i^4 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i^2$. Er krystallisirt in sechsseitigen Säulen und ist sehr hart. Man unterscheidet zwei Varietäten, den eigentlichen Smaragd, bekannt als einer der kostbareren Edelsteine und ausgezeichnet durch seine schön grüne Farbe, die von einem kleinen Gehalt an Chromoxyd herrührt, und den *Beryll*, der eine viel blasser grüne, zuweilen auch gelbe Farbe hat, nicht selten unklar oder undurchsichtig ist, und öfters in bedeutend grossen Krystallen gefunden wird. Die klaren, blaulich grünen Arten werden *Aquamarin* genannt und zu den Edelsteinen gerechnet.

2. *Euklas*, $\ddot{G}\ddot{S}i^2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$. Ein bis jetzt nur in Brasilien vorkommendes, sehr seltenes Mineral, welches in klaren, grünlichen Prismen krystallisirt ist, hart ist, und sich sehr leicht nach den Blätterdurchgängen zersprengen lässt.

Thonerde-Beryllerde (Beryllerde-Aluminat) bildet ein grünliches, oft mit einem blaulichen Lichtschein schimmerndes Mineral, den *Chrysoberyll* oder *Cymophan*, der zu den schönsten Edelsteinen gehört. Es besteht aus 1 Atom Beryllerde und 6 Atomen Thonerde, $\ddot{G}\ddot{A}l^6$, enthält aber ausserdem kleine

Mengen von Titansäure, Kieselsäure und Eisenoxydul in veränderlichen Proportionen. Unter allen oxydirten Körpern ist er der schwerschmelzbarste.

Essigsaure Beryllerde, $\ddot{G}\bar{A}^3$, ist in Wasser leicht auflöslich und trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

Weinsaure Beryllerde, $\ddot{G}\bar{T}^3$, ist leicht löslich, und schwer krystallisirt zu erhalten.

Citronensaure Beryllerde, $\ddot{G}\bar{C}^3$, trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

Bernsteinsaure Beryllerde, $\ddot{G}\bar{S}^3$, ist ein schwerlöslicher Niederschlag.

Selenigsaure Beryllerde. Das *neutrale* Salz, $\ddot{G}\ddot{S}e^3$, ist ein weisses unlösliches Pulver. *Zweifach-selenigsaure* Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{S}e^6$, ist auflöslich und trocknet zu einer gummiähnlichen, gesprungenen Masse ein. Beide Salze verlieren im Glühen die Säure.

Tellursaure Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{T}e^3$. Aufgelöste neutrale Berylliumsalze werden sowohl von neutralem als zweifach-tellursaurem Kali weiss und flockig gefällt.

Tellurigsaure Beryllerde. $\ddot{G}\ddot{T}e^3$, ist ein weisser, voluminöser Niederschlag.

Arseniksaure Beryllerde, $\ddot{G}^2\ddot{A}s^3$, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber zu einer unkrystallisirbaren Verbindung in überschüssiger Säure.

Chromsaure Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{C}r^3$, ist unauflöslich, gelb. Mit überschüssiger Säure bildet das Salz eine gelbe Auflösung, die zu einer nicht krystallisirbaren, gummiähnlichen Masse eintrocknet. Mit Schwefelsäure vermischt, soll sie ein Doppelsalz mit zwei Säuren geben.

Vanadinsaure Beryllerde, $\ddot{G}\ddot{V}^3$. Sowohl das neutrale als das zweifach-saure Salz sind gelbe Niederschläge, die sich beim Auswaschen mit gelber Farbe auflösen.

C. Schwefelsalze von Beryllium.

Die Schwefelsalze von Beryllium sind in Wasser löslich; sie sind wenig bekannt. Um sie darzustellen, kocht man Beryllerdehydrat mit dem Sulfid, oder man zersetzt Berylliumsalze mit Schwefelsalzen.

Das *Sulfocarbonat* von Kalium fällt nicht das Chlorberyllium.

Beryllium-Sulfotellurit. Auf nassem Wege scheint dieses Salz nicht erhalten werden zu können; die Erde schlägt sich mit dem tellurigen Sulfid gemengt nieder, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas.

Beryllium-Sulfarseniat, $\dddot{G}^2\ddot{A}s^3$, ist in Wasser löslich. Neutrale Berylliumsalze werden weder von neutralen, noch basischen Sulfarseniaten gefällt, und ihr Hydrat, mit Arseniksulfid digerirt, löst davon eine Portion auf, so dass die Auflösung gelblich wird und durch Säuren Arseniksulfid fallen lässt. Die aufgelöste Menge ist indessen nicht gross, aber mehr als hinreichend, um ausser Zweifel zu setzen, dass das Hydrat und das Arseniksulfid zu ihrer gegenseitigen Auflösung beitragen.

Beryllium-Sulfarsenit, $\dddot{G}^3\dddot{A}s^3$, giebt einen hellgelben Niederschlag, ohne Geruch von Schwefelwasserstoffgas. Die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb, zum Beweise der Auflöslichkeit des Niederschlags darin. Er behält bei dem Trocknen seine Farbe. Mit Säuren giebt er schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas. Kaustisches Ammoniak löst das Sulfid mit Hinterlassung der wieder erzeugten Erde auf.

Beryllium-Sulfomolybdat, $\dddot{G}\dddot{M}o^3$, ist im Wasser mit rother Farbe auflöslich, wird aber langsam zersetzt, so dass, obgleich nach 12 Stunden das Molybdänsulfid herausfällt, die Flüssigkeit doch nicht farblos wird.

Beryllium-Hypersulfomolybdat, $\dddot{G}\ddddot{M}o^4$, wird als ein rothes Pulver niedergeschlagen.

Beryllium-Sulfowolframiat. Bei Vermischung eines Berylliumsalzes mit rothem oder mit gelbem Kalium-Sulfowolframiat entsteht kein Niederschlag.

XI. Salze von Yttrium.

Die Yttriumsalze zeichnen sich, wie die vom Beryllium, durch einen zuckersüssen und zusammenziehenden Geschmack aus. Sie sind specifisch schwerer als die Salze der meisten übrigen Erden. Einige der krystallisirten haben einen Stich in's Amethystrothe, von dem man jedoch mit Grund annehmen

kann, dass er von verunreinigendem Mangan herrühre. Von Cyaneisenkalium werden sie mit weisser Farbe gefällt. Eben so von kaustischem Kali, und ohne dass sich der Niederschlag in einem Ueberschuss davon auflöst. Kohlensaures Alkali, in grossem Ueberschuss zugesetzt, löst von der gefällten Erde auf, aber nur eine geringe Menge, in Vergleich mit der des Auflösungsmittels. Ihr am meisten positiver Charakter ist, ausser dem Geschmack, mit Schwefelsäure ein Salz zu geben, welches leicht, mit den nachher anzuführenden Kennzeichen anschiesst.

A. Haloïdsalze von Yttrium.

Chloryttrium, Y-Cl. Man erhält es durch Glühen von mit Kohle gemengter Yttererde in einem Strom von trocknem Chlorgas. Es sublimirt sich in farblosen, glänzenden Nadeln, und bildet da, wo es der Hitze am nächsten war, eine halbgeschmolzene, krystallinische Masse. In Wasser löst es sich unter starker Erhitzung auf, an der Luft zerfliesst es schnell. Beim Abdampfen giebt die Auflösung eine gummiähnliche Masse, aus der bei stärkerer Hitze Chlorwasserstoffsäure entweicht, unter Zurücklassung von Yttererde.

Yttrium-Kaliumchlorür, K-Cl + Y-Cl, entsteht, wenn man beide Salze in wasserfreiem Zustand mit einander erhitzt. Dieses Doppelsalz löst sich mit Erhitzung in Wasser auf. Im Glühen verflüchtigt sich nicht das Chloryttrium.

Fluoryttrium, YF, ist unlöslich, selbst in einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure. Es schmeckt zusammenziehend, röthet das Lackmuspapier, verliert im Glühen Wasser, wird übrigens aber nicht zersetzt, und reagirt und schmeckt dann nicht mehr. Es kommt, gemengt mit Fluorcerium und Fluorcalcium, im Mineralreich vor; ist jedoch nur in der Nähe von Fahlun gefunden worden.

Borfluoryttrium, YF + BF^3, ist nur in einem Ueberschuss von Säure löslich, bei deren Verdampfung es krystallisirt erhalten wird.

Kieselfluoryttrium, 3YF + 2SiF^3, ist unauflöslich. Es löst sich in einem Ueberschuss von Säure auf, bleibt aber nach Verdampfung desselben als unauflösliches Pulver zurück.

Cyan- und *Schwefelcyan-Yttrium* sind beide unbekannt.

B. Sauerstoffsalze von Yttrium.

Schwefelsaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{S}$, krystallisirt leicht. Die Krystalle sind schwach rosenfarben, verwittern bei + 40° und werden milchweiss, aber mit Beibehaltung ihrer Form. Im Wasser nehmen sie nicht wieder ihre Durchsichtigkeit an. Dieses Salz ist ausgezeichnet durch die Langsamkeit, womit es sich selbst in warmen Wasser auflöst, so dass es anfangs aussieht, als wäre es ganz unauflöslich; nach und nach aber löst es sich vollkommen auf. Die gesättigte Flüssigkeit enthält dann $\frac{1}{45}$ bis $\frac{1}{30}$ ihres Gewichts Salz. Ueberschuss an Säure macht dasselbe weniger leicht auflöslich im Wasser und befördert seine Krystallisation. Im Glühen verliert das Salz $\frac{2}{3}$ seiner Säure und wird basisch. In sehr strenger und anhaltender Hitze kann die Säure vollkommen ausgetrieben werden. Das *basische* Salz wird auch erhalten durch Fällung mit Ammoniak im Ueberschuss, welches nicht mehr als $\frac{2}{3}$ der Säure auszuziehen vermag.

Schwefelsaure Kali-Yttererde, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Y}\ddot{S}$, ist eben so schwer auflöslich, wie das einfache Salz, und setzt sich bei dem Abdampfen als weisse, krystallinische Salzkruste ab.

Salpetersaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{N}$, ist ein zerfliessendes Salz, das mit der Zeit in grossen, farblosen Krystallen erhalten werden kann, wenn seine concentrirte Auflösung stehen gelassen wird. In der Wärme trocknet es zu einer gummiartigen Masse ein.

Phosphorsaure Yttererde. 1. *Neutrale*, $\dot{Y}^2\ddot{P}$, ist unauflöslich und schmilzt nicht vor dem Löthrohr. 2. *Halb-basische phosphorsaure Yttererde*, $\dot{Y}^3\ddot{P}$, wird durch Fällung der Erde mit Ammoniak aus einer sauren, Phosphorsäure haltenden Flüssigkeit erhalten. Sie fällt sogar durch Kochen aus einer gesättigten Auflösung des neutralen Salzes in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure nieder. Der Niederschlag ist gelatinös und halb durchscheinend. Wird er in einer dieser Säuren aufgelöst und abgedampft, so erhält man auf dem Glase einen emailweissen Rückstand, der nun im Wasser unauflöslich ist. Wird er in überschüssiger Schwefelsäure aufgelöst und abgedampft, so krystallisirt das Salz. Die saure, concentrirte Mutterlauge enthält keine Erde mehr aufgelöst, und die Krystalle lösen sich theilweise im Wasser auf, mit

Hinterlassung eines Skeletts, welches die Form der Krystalle hat und neutrale phosphorsaure Yttererde ist. Wird das basische Salz nach dem Auswaschen in der Luft allmählig eintrocknen gelassen, so zieht es Kohlensäure an, wird neutral und löst sich dann mit Aufbrausen in Säuren auf. Nach strengem Glühen ist es in Säuren sehr schwer auflöslich. Es ist als Mineral bei Lindesness in Norwegen krystallisirt gefunden worden, und ist in diesem Zustande in Säuren ganz unauflöslich. — Durch diese eigenthümlichen Verhältnisse wurde ich eine Zeit lang verleitet, dieses Salz für eine besondere Erde (Thorerde) zu halten, bis ich, bei einer erneuerten Untersuchung, die Phosphorsäure darin fand.

Kohlensaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{C}$, ist ein flockiger, leichter Niederschlag. Löst sich etwas in kohlensaurem Wasser und in kohlensauren Alkalien auf; zersetzt die Ammoniaksalze und löst sich nach und nach auf.

Kohlensaure Ammoniak-Yttererde. Uebergiesst man kohlensaure Yttererde mit kohlensaurem Ammoniak, so wird ein grosser Theil der Erde aufgelöst; lässt man aber die Auflösung 24 Stunden lang stehen, so setzt sich das Aufgelöste wieder in kleinen Krystallen ab, und oft auch wird das unaufgelöst Gebliebene krystallinisch und bildet dieses Doppelsalz, das sich dann im Mindesten nicht mehr im kohlensauren Ammoniak auflöst. Im Kochen wird es zersetzt und hinterlässt kohlensaure Ytterde.

Oxalsaure Yttererde, $\dot{Y}\dddot{C}$, ist im Wasser unauflöslich.

Oxalsaure Kali-Yttererde ist ein unauflöslicher Niederschlag. Nach dem Glühen hinterlässt er ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Yttererde.

Borsaure Yttererde ist unauflöslich und fällt als ein weisses Pulver nieder.

Kieselsaure Yttererde, $\dot{Y}^3\ddot{S}i$, findet sich, mit kieselsaurem Ceroxydul und Eisenoxydul gemengt, im *Gadolinit* und *Orthit*, zweien schwarzen, glänzenden Mineralien, von welchen das erstere sehr selten und das letztere nur sparsam im scandinavischen Granit vorkommt.

Essigsaure Yttererde, $\dot{Y}\bar{A}$, schiesst in rosenfarbigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an.

Weinsaure Yttererde, $\dot{Y}\bar{T}$, ist im Wasser schwer auflöslich und auflöslich in Alkali.

Citronensaure Yttererde, $\dot{Y}\bar{C}$, ist unauflöslich.

Bernsteinsaure Yttererde, $\dot{Y}\bar{S}$, ist sehr schwer auflöslich. Sie wird aus concentrirten Auflösungen niedergeschlagen. Aus den mehr verdünnten setzt sie sich bei dem Abdampfen in cubischen Krystallen ab.

Selenigsaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{S}e$, bildet einen weissen, käseähnlichen Niederschlag, der in überschüssiger Säure nicht auflöslich ist. Getrocknet ist sie ein weisses Pulver, welches durch Glühen zuerst Wasser, und dann die Säure abgiebt.

Tellursaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{\ddot{T}}e$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag, unlöslich in einem Ueberschuss des Erdsalzes.

Tellurigsaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{T}e$, verhält sich eben so.

Arseniksaure Yttererde, $\dot{Y}^2\ddot{A}s$, ist unlöslich; wird von Ammoniak in ein basisches Salz verwandelt.

Chromsaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{\ddot{C}}r$, ist leicht löslich, und krystallisirt in kleinen, gelben Prismen.

Vanadinsaure Yttererde, $\dot{Y}\ddot{V}$. Gelber, beim Auswaschen sich etwas auflösender Niederschlag.

Molybdänsaure und *wolframsaure Yttererde* sind beide unlöslich.

Tantalsaure Yttererde, $\dot{Y}^3\ddot{\ddot{T}}a$, ist in einem sehr seltenen, bis jetzt nur in Schweden gefundenen Mineral, dem *Yttrotantal*, enthalten, welcher, eine Verbindung dieses Salzes, theils mit tantalsaurem Eisenoxydul, theils mit tantalsaurer Kalkerde ist.

C. Schwefelsalze von Yttrium.

Das Schwefelyttrium scheint, gerade wie Schwefelberyllium, im Wasser auflösliche Salze mit den elektronegativen Schwefelmetallen zu geben. Essigsaure Yttererde wird nicht von Kalium-Sulfocarbonat getrübt.

Yttrium-Sulfarseniat, $\dot{Y}^2\ddot{\ddot{\ddot{A}}}$, ist im Wasser auflöslich, und kann durch Digestion von Yttererdehydrat mit Arseniksulfid, so wie es bei dem Berylliumsalz angeführt ist, erhalten werden.

Yttrium-

Yttrium-Sulfarsenit, $\dot{Y}^2\dddot{A}s$, verhält sich völlig so, wie bei dem Berylliumsalz erwähnt wurde.

Yttrium-Sulfomolybdat, $\dot{Y}\dddot{M}o$, scheint im Wasser auflöslich zu sein, denn eine Auflösung von essigsaurer Yttererde wird nicht von Kalium-Sulfomolybdat gefällt. Nach zwölf Stunden scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der indess nur Molybdänsulfid ist und mit Säuren kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die Flüssigkeit verliert durch diesen Niederschlag ihre Farbe.

Yttrium-Hypersulfomolybdat, $\dot{Y}\ddddot{M}o$, wird in Gestalt eines rothen Pulvers gefällt.

XII. Salze von Zirconium.

Die Zirconiumsalze haben einen rein zusammenziehenden Geschmack. Sie werden von schwefelsaurem Kali gefällt, welches sich, um sauer zu werden, eines Theiles ihrer Säure bemächtigt. Sie werden von kaustischem Kali gefällt, aber ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst das Niedergeschlagene nicht auf. Sie werden weder von Cyanquecksilber, noch Cyaneisenkalium gefällt. Kalium-Sulfhydrat fällt das Hydrat der Erde und entwickelt Schwefelwasserstoff. Galläpfelinfusion fällt dieselben mit gelber Farbe.

A. Haloïdsalze von Zirconium.

Chlorzirconium, $\dot{Z}r\dot{C}l^3$. Das wasserfreie neutrale Salz entsteht, wenn Zirconium in Chlorgas verbrennt, oder wenn man ein Gemenge von Zirconerde und Kohle in einem Strom von Chlorgas erhitzt. Es ist nicht flüchtig und in Wasser leicht löslich. Aus einer sauren Auflösung von Zirconerde in Chlorwasserstoffsäure krystallisirt das Salz in Prismen. Die übrigbleibende saure Auflösung enthält wenig Chlorzirconium. Hierauf gründet sich Chevreul's Methode, die Zirconerde von Eisenoxyd zu reinigen, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Diese Krystalle sind im Wasser und im Alkohol auflöslich. In der Luft verwittern sie, wobei nicht allein Wasser, sondern auch die Hälfte vom Chlor als Chlorwasserstoffsäure weggeht, während sich die Hälfte vom Zirconium oxydirt und ein *basisches Salz* bildet. Wird eine

Auflösung des neutralen Salzes zur Trockne verdampft, so bildet sich eine gelbliche, gummiartige Substanz, während Chlorwasserstoffsäure entweicht. Sie löst sich langsam, aber vollkommen im Wasser auf, und ist das basische Salz, das aus Chlorzirconium und Zirconerde in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt ist, dass beide gleich viel Zirconium enthalten. Diese Auflösung fällt die Leimsolution. Wird die Auflösung dieses basischen Salzes eine Stunde lang und darüber gekocht, so scheidet sich ein *noch basischeres Salz* aus, welches gelatinös, halb durchsichtig und schwer auszuwaschen ist; es trocknet zu einer durchscheinenden, gelblichen, harten, gesprungenen Materie ein.

Bromzirconium, $ZrBr^3$, ist im Wasser leicht auflöslich, bildet unregelmässige Krystallkörner, und wird im Glühen zersetzt.

Fluorzirconium, ZrF^3, ist im Wasser leicht löslich. Die Fluorwasserstoffsäure nimmt so viel vom Hydrat der Erde auf, bis aller sauere Geschmack verschwunden ist, und die Flüssigkeit zusammenziehend schmeckt. In gelinder Wärme abgedampft, giebt die Auflösung ein krystallisirtes Salz, welches sich bei dem Auflösen im Wasser zersetzt, indem sich ein unauflösliches basisches Salz abscheidet und ein Salz mit Ueberschuss an Säure auflöst. Wird diese Auflösung gekocht, so wird ein Theil der Erde gefällt und die Flüssigkeit wird noch sauer.

Kalium-Zirconiumfluorür bildet, wie das Aluminiumsalz, zwei Verbindungen. 1) Wird Fluorzirconium in Fluorkalium getropft, und sind die Auflösungen etwas concentrirt, so entsteht die eine, und 2) wird umgekehrt Fluorkalium in Fluorzirconium getropft, so erhält man die andere. In beiden Fällen muss man vermeiden, die Flüssigkeit völlig auszufällen. Das Fluor ist im Fluorkalium zum Fluor im Fluorzirconium in der ersteren wie $1 : 1\frac{1}{2} = 2KF + ZrF^3$, und in der letzteren wie $1 : 2 = 3KF + 2ZrF^3$. Keine derselben enthält Krystallwasser. Beide sind in kochendem Wasser auflöslich, und krystallisiren bei dem Abdampfen oder Erkalten der Auflösung in kleinen körnigen Krystallen, die sich nur sehr unbedeutend in kaltem Wasser auflösen. Sie werden nicht im Glühen zersetzt; diese Salze gebraucht man zur Reduction von Zirconium mittelst des Kaliums.

Kiesel-Fluorzirconium, $\dot{Z}rF^3 + 2SiF^3$, ist im Wasser leicht auflöslich, und wird bei dem Abdampfen in weissen, perlmutterglänzenden Krystallen erhalten. Seine Auflösung wird bei dem Kochen unklar, das meiste aber bleibt doch aufgelöst.

Cyan- und *Schwefelcyan-Zirconium* sind nicht untersucht.

B. Sauerstoffsalze von Zirconium.

Schwefelsaure Zirconerde. 1. *Neutrale*, $\ddot{Z}r\ddot{S}^3$, wird erhalten, wenn Zirconerde (selbst die geglühte) als feines Pulver mit Schwefelsäure digerirt wird, die mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, bis dass endlich der Ueberschuss von Schwefelsäure bei einer, noch nicht zum vollen Glühen reichenden Temperatur verjagt ist. Das Salz löst sich langsam in kaltem, aber sehr schnell in kochendheissem Wasser auf. Abgedampft, giebt es eine gummiartige Masse, welche endlich eintrocknet, weiss und gesprungen wird, aber ohne Zeichen von Krystallisation. Es kann indess krystallisirt erhalten werden, wenn es mit Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt wird, wobei das Salz in dem Grade anschiesst, als sich die Säure concentrirt und seine Mutterlauge bildet. Die Krystalle enthalten keinen chemischen Ueberschuss an Säure, und die Säure ist, nach der Krystallisation des Salzes, fast frei von Zirconerde. Die Krystalle können mit Alkohol abgespült werden. Es enthält Krystallwasser, es schmilzt bei dem Erhitzen, bläht sich wie Alaun auf, und verträgt anfangendes Glühen, ohne Schwefelsäure zu verlieren. In vollem Glühen wird es zersetzt und hinterlässt reine Zirconerde. Ammoniak fällt aus diesem Salze die Zirconerde, ohne dass Schwefelsäure damit verbunden bleibt, wenn das Alkali im Ueberschuss zugesetzt war.

2. *Einfach-basische Zirconerde*, $\ddot{Z}r^2\ddot{S}^3$, bildet sich, wenn eine concentrirte Auflösung des neutralen Salzes im Wasser mit Zirconerdehydrat vermischt wird, so lange als dieses noch aufgelöst wird. Dampft man diese Auflösung zur Trockne ab, so erhält man eine gesprungene, gummiartige Masse, die wieder in einer sehr geringen Menge Wasser aufgelöst werden kann; wird die Auflösung aber verdünnt, so schlägt sich ein noch basischeres Salz nieder, und der Niederschlag nimmt

mit der Verdünnung zu, bis dass die Flüssigkeit nur neutrales Salz enthält.

3. *Zweifach-basische schwefelsaure Zirconerde*, $\dot{Z}r\ddot{S}$, bildet sich durch die eben erwähnte Verdünnung. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit Weingeist, und dann mit Wasser gefällt wird. Es ist ein weisses, flockiges, im Wasser unauflösliches Pulver.

Schwefelsaure Kali - Zirconerde. Vermischt man eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, so fällt Zirconerde nieder; setzt man so viel schwefelsaures Kali zu, dass die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so wird der grösste Theil der Zirconerde niedergeschlagen, die vollkommen ausgeschieden wird, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Die Ursache dieses Niederschlags rührt her von der Neigung des Kalisalzes, sauer zu werden, und von der des Zirconerdesalzes, basisch zu werden. Dieser Niederschlag ist zum Theil in reinem Wasser auflöslich, und wird er damit gewaschen, so trübt sich das Waschwasser, wenn es in die vorher durchgelaufene Flüssigkeit kommt. Wird die vermischte Flüssigkeit gekocht, so löst sich etwas vom Niederschlage in der freien Säure auf, und schlägt sich dann bei dem Erkalten wieder nieder; aber der unaufgelöste Theil hat dabei eine Veränderung erlitten, wodurch er nicht allein im Wasser, sondern auch in Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure unauflöslich geworden ist. Er erleidet eine ähnliche Veränderung durch Waschen mit kochendem Wasser. Diese unauflösliche Verbindung ist ein basisches Salz, worin die Säure mit 6mal so viel Basis, wie in dem neutralen Salze verbunden ist, und zugleich mit einer so geringen Menge Kali, dass man es für unwesentlich halten könnte, wenn derselbe Niederschlag durch schwefelsaures Natron hervorgebracht würde, was jedoch nicht der Fall ist. Es wird von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, durch Kochen aber daraus wieder niedergeschlagen, mit Beibehaltung seiner Unauflöslichkeit in Säuren. Um es wieder auflöslich zu erhalten, muss es mit kaustischem Kali oder Natron gekocht oder geschmolzen und hierauf wohl ausgewaschen werden, worauf das Hydrat rein zurückbleibt. Zweifach-schwefelsaures Kali löst die Zirconerde im Schmelzen zu einem Doppelsalze auf, welches

in geschmolzenem Zustande vollkommen durchsichtig ist. Wasser zieht daraus zweifach-schwefelsaures Kali aus, mit Hinterlassung des eben erwähnten schwer auflöslichen basischen Salzes. Bei einem grossen Ueberschusse des sauren Salzes löst sich die geschmolzene Salzmasse vollkommen im Wasser auf. — Diese Eigenschaft der Zirconerde, von schwefelsaurem Kali gefällt zu werden, kann zur Befreiung der Erde von Eisen und andern fremden Körpern benutzt werden.

Schwefelsaure Ammoniak-Zirconerde wird aus einer concentrirten neutralen Auflösung von Zirconerde niedergeschlagen, wenn diese mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt wird. Sie ist der vorhergehenden Verbindung ähnlich, ist aber sowohl in kaltem als in kochendem Wasser, so wie in Säuren auflöslich. Bisweilen will es nicht glücken, dieselbe hervorzubringen, und öfters löst sie sich sogleich wieder in der Flüssigkeit auf.

Salpetersaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\ddot{N}^3$, ist im Wasser auflöslich und trocknet zu einem Gummi ein, das sich zuletzt in eine gesprungene Masse verwandelt. Sie löst sich wieder vollkommen im Wasser auf, wenn die Hitze nicht + 100° überstieg, und diese Auflösung kann dann viel Zirconerdehydrat auflösen, womit sie ein im Wasser auflösliches basisches Salz bildet. Auch kann man ganz lange Alkali zusetzen, ehe ein Niederschlag entsteht.

Phosphorsaure Zirconerde ist im Wasser unauflöslich.

Kohlensaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\ddot{C}^3$, eben so. Sie enthält chemisch gebundenes Wasser.

Oxalsaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\ddot{C}^3$, ist unauflöslich, selbst in einem Ueberschuss von Oxalsäure. Hierauf gründet sich Dubois's und Silveira's Methode, die Zirconerde von Eisenoxyd zu reinigen, nämlich durch Kochen mit Oxalsäure, welche das Eisenoxyd auflöst, und die oxalsaure Zirconerde zurücklässt.

Borsaure Zirconerde ist unauflöslich.

Kieselsaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\ddot{S}i$, bildet ein Mineral, den *Zircon;* wenn sie durchsichtig und tief roth ist, erhält sie den Namen *Hyacinth*, und gehört dann zu den Edelsteinen. Sie ist immer krystallisirt und sehr hart. Der Hyacinth verliert im Glühen seine Farbe und wird wasserklar. Er ist in

Säuren, selbst in Fluorwasserstoffsäure, unauflöslich, und wird nur durch Glühen mit Alkali, und besser mit Natron als mit Kali, zersetzt, weil letzteres, bei Behandlung der Masse mit Säure, ein basisches Doppelsalz bildet, das nachher zur Zersetzung und Auflösung erneutes Glühen erfordert. Kieselsaure Zirconerde kommt ausserdem nur noch in einem einzigen Mineral vor, dem *Eudialyt* von Grönland, worin sie mit kieselsauren Salzen von Natron, Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden ist.

Essigsaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\bar{A}^3$, trocknet zu einer pulverförmigen, weissen Substanz ein, die an der Luft zerfliesst, und sich sowohl im Wasser als Alkohol leicht auflöst.

Weinsaure Zirconerde ist mit Ueberschuss an Säure leicht im Wasser löslich. Weinsaures Ammoniak trübt neutrale Zirconerdesalze, der Niederschlag wird aber wieder von Alkali aufgelöst, und weinsaure Zirconerde wird weder von kaustischen, noch kohlensauren Alkalien gefällt.

Citronensäure Zirconerde ist im Wasser auflöslich.

Bernsteinsaure Zirconerde ist unauflöslich.

Selenigsaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\ddot{S}e^3$, ist ein weisses, unlösliches Pulver; wird von überschüssiger Säure aufgelöst, und im Glühen zersetzt.

Tellursaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\ddot{T}e^3$. In einer neutralen Auflösung von Chlorzirconium giebt neutrales tellursaures Kali einen Niederschlag, der sich in überschüssigem Zirconiumsalz wieder auflöst. Nachdem auch dieses zersetzt ist, wird der Niederschlag beständig; er ist dann voluminös und durchscheinend, ganz wie die durch Säuren aus kieselsaurem Kali gefällte Kieselsäure.

Tellurigsaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\dot{T}e^3$, ist ein weisser flockiger Niederschlag.

Arseniksaure Zirconerde ist unlöslich.

Vanadinsaure Zirconerde, $\ddot{Z}r\ddot{V}^3$. Sowohl das neutrale, als das saure Salz sind löslich, folglich werden die Zirconiumsalze nicht durch vanadinsaure Salze gefällt.

Titansaure Zirconerde. Diese Verbindung kommt in Begleitung der Zircone bei Fredriksvärn in Norwegen natürlich vor. Sie ist in einem, in schmalen, schwarzen, vierseitigen, rechtwinkligen Prismen krystallisirten Minerale ent-

halten, welches *Polymignit* genannt wird, und bietet, hinsichtlich der Schwierigkeit, die Titansäure von der Zirconerde quantitativ zu trennen, ein Problem für die chemische Analyse dar. Der Polymignit enthält ausserdem titansaure Salze von Yttererde, Ceroxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalkerde.

C. Schwefelsalze von Zirconium.

Schwefelzirconium giebt meist schwer auflösliche oder unauflösliche Salze. Sie werden nach dem Trocknen nicht von Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Zirconium-Sulfarseniat, $\overset{\prime\prime\prime}{Z}r^2\overset{\prime\prime}{\dot{A}}s^3$, wird sowohl durch das neutrale als das basische Kaliumsalz niedergeschlagen. Der Niederschlag erscheint erst nach einigen Augenblicken; nass ist er citronengelb und wird bei dem Trocknen pomeranzengelb, wobei also die Farbe vom Schwefelzirconium vorsticht. Von Säuren wird er nicht im Mindesten verändert, und sie ziehen keine Zirconerde aus. Es ist bekannt, dass auch das Schwefelzirconium nicht von denselben angegriffen wird.

Zirconium-Sulfarsenit, $\overset{\prime\prime\prime}{Z}r^2\overset{\prime\prime\prime}{\dot{A}}s^3$, bildet einen pomeranzengelben, bei dem Trocknen dunkler werdenden Niederschlag. Die Flüssigkeit, woraus es niedergeschlagen wurde, ist gelb, zum Zeichen, dass es darin auflöslich ist.

Zirconium-Hyposulfarsenit, $\overset{\prime\prime\prime}{Z}r\overset{\prime}{\dot{A}}s^3$, giebt einen dunkelbraunen, durchscheinenden Niederschlag, der langsam niedersinkt.

Ob *Zirconium-Sulfomolybdat* existire oder nicht, ist nicht ausgemacht. Bei der doppelten Zersetzung entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, zum Zeichen, dass die Erde von der Schwefelbasis in dem zugesetzten Salze nicht reducirt wird.

XIII. Salze von Thorium.

Die Thoriumsalze sind farblos, wenn sie nicht eine farbige Säure enthalten. Sie haben einen rein zusammenziehenden Geschmack, der nichts Bitteres und nichts Salziges hat. Ihre Auflösungen, selbst wenn sie sehr sauer sind, werden durch

Oxalsäure weiss gefällt. In den neutralen Auflösungen bewirkt Kaliumeisencyanür einen weissen Niederschlag, und löst man bis zur Sättigung schwefelsaures Kali in der Auflösung eines Thoriumsalzes auf, so setzt sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Doppelsalz ab. Diese drei Reactionen können zur Unterscheidung der Thoriumsalze von allen übrigen Salzen dienen, die Ceroxydulsalze ausgenommen. Von diesen unterscheiden sie sich jedoch sowohl durch den Geschmack, als auch dadurch, dass das, durch kaustisches Kali gefällte Ceroxydulhydrat an der Luft gelb und beim Glühen zimmtbraun wird, während das Thorerdehydrat weiss bleibt. Mehrere Thoriumsalze setzen beim Kochen ihrer Auflösung basische Salze ab. Beim Glühen werden sie viel leichter zersetzt, als die Zirconiumsalze, und lassen reine Thorerde zurück.

A. Haloidsalze von Thorium.

Chlorthorium, Th$\dot{C}$l. Das wasserfreie Salz erhält man auf dieselbe Art wie das Chloraluminium. Man mengt die Erde mit reinem Zucker, verkohlt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel vollständig und erhitzt die Masse alsdann in einem Porzellanrohr bis zum heftigen Glühen, während dessen man trocknes Chlorgas hindurchleitet. Das Chlorthorium setzt sich da im Rohre ab, wo es zu glühen aufhört. Es bildet eine halb geschmolzene, weisse, im Bruch krystallinische Masse. Beim Umsublimiren bildet es farblose, glänzende Krystalle. Mit Wasser vereinigt es sich unter Erhitzung, und an der Luft zerfliesst es. Einmal mit Wasser verbunden, kann es nicht wieder in wasserfreiem Zustand erhalten werden, und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Zurücklassung von Thorerde. In wasserhaltigem Zustande erhält man das Chlorthorium, wenn man Thorerdehydrat in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Säure, so krystallisirt das Salz bei der Concentration zu einer strahligen Masse. Die überschüssige Säure verbindet sich nicht mit dem Salz, macht es aber weniger löslich. Die Krystalle sind zerfliesslich. Verdunstet man die Auflösung bei gelinder Wärme bis zur Trockne, so bleibt wasserhaltiges Chlorthorium als eine zerfliessliche, nicht krystallisirende Salzmasse zurück. In Chlorwasserstoffsäure ist sie we-

niger löslich als in Wasser; von Alkohol wird sie leicht gelöst. Die Auflösung des Chlorthoriums wird beim Kochen weder zersetzt noch getrübt.

Das Chlorthorium bildet mit der Thorerde basische Verbindungen, die noch nicht untersucht sind. Lässt man bei der Bereitung des Chlorthoriums das Gas bei seinem Austritt aus dem Rohr durch einen Recipienten von Glas gehen, so setzt es auf dem Glase einen weissen, durchaus nicht krystallinischen Ueberzug ab, der in Wasser auflöslich zu sein scheint; in der That giebt er an dieses Chlorthorium ab, lässt aber auf dem Glase einen Rückstand von Thorerdehydrat, der, so lange er feucht ist, nicht sichtbar ist, nach dem Trocknen aber weiss wird, an dem Glase stark haftet, und in keiner anderen Säure als concentrirter Schwefelsäure auflöslich ist. Es ist bemerkenswerth, dass die so auf nassem Wege abgeschiedene Erde sich in einem solchen Zustand von Unlöslichkeit befindet.

Kalium-Thoriumchlorür, $K\text{Cl} + Th\text{Cl}$. Man erhält es, wenn man die gemischte Auflösung beider Salze abdampft. Es ist krystallisirbar, sehr auflöslich und an der Luft fast zerfliesslich. Auch von Alkohol wird es leicht gelöst. Erhitzt man das getrocknete Salz in einem Strom von Chlorwasserstoffsäuregas, so erhält man es ohne bedeutende Zersetzung wasserfrei. Die geglühte Masse ist zur Reduction des Thoriums mit Kalium anwendbar.

Bromthorium, ThBr. Das wasserhaltige Salz entsteht durch Auflösung von Thorerdehydrat in Bromwasserstoffsäure. Bei freiwilliger Verdunstung trocknet es zu einer weissen gummiähnlichen Masse ein. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Säure, so wird diese zersetzt, es bildet sich Wasser und dunkelgelbes, gummiähnliches Bromthorium, welches an der Luft unveränderlich ist; es ist diess eine höhere Verbindungsstufe zwischen Thorium und Brom. Mischt man zu diesem gelben Salz Bromkalium, so verdunstet der frei werdende Ueberschuss an Brom, und in der Flüssigkeit bleibt ein Doppelsalz aufgelöst.

Fluorthorium, ThF. Es ist ein in Wasser und in Fluorwasserstoffsäure unlösliches weisses Pulver; man erhält es, wenn man Fluorwasserstoffsäure auf Thorerdehydrat giesst. Durch Glühen wird es nicht zersetzt. Durch Kalium wird das

Metall nur unvollständig aus diesem Salz reducirt, was allein von der Unmöglichkeit herrührt, beide Körper innig mit einander zu vermischen.

Kalium-Thoriumfluorür, $\dot{K}F + ThF$. Es entsteht, wenn man ein mit einem Kaliumsalz vermischtes Thoriumsalz mit Fluorwasserstoffsäure oder einem Fluorür fällt. Das Doppelsalz ist weiss, pulverförmig, in Wasser unlöslich und in der Glühhitze beständig. Kalium reducirt daraus das Thorium ohne Feuererscheinung.

B. Sauerstoffsalze von Thorium.

Schwefelsaure Thorerde. $Th\ddot{S}$. Bei Bereitung dieses Salzes mit geglühter Erde, muss man diese sehr fein pulvern, weil sich die gröberen Theile nicht auflösen; alsdann übergiesst man sie mit wenig, z. B. nur mit ihrem halben Gewicht Wassers verdünnter Schwefelsäure. Enthält die Säure mehr Wasser, so fängt sie erst auf die Erde zu wirken an, wenn sie diese Concentration erlangt hat. Nach mehrstündiger, starker Digestion dampft man die überschüssige Säure bei gelinder Hitze ab; das Salz bleibt als ein weisses Pulver zurück. Es löst sich in Wasser auf, bisweilen augenblicklich, bisweilen erst nach einiger Zeit. Giesst man eine sehr geringe Menge Wasser darauf, so erhitzt sich die Masse, und das Salz löst sich dann viel langsamer auf. Um das Salz krystallisirt zu erhalten, mischt man ein wenig Schwefelsäure zur Auflösung, und überlässt sie dann bei einer Temperatur von $+ 15^0$ oder darunter der freiwilligen Verdunstung. Das neutrale Salz setzt sich allmählig krystallisirt ab, und die Säure, die blos zur Verdrängung des Salzes diente, bleibt zuletzt fast allein in der Mutterlauge. Die Krystalle sind rhomboëdrisch und bei $+ 15^0$ und darunter an der Luft nicht veränderlich. Bei etwas höherer Temperatur werden sie milchweiss und verlieren $\frac{3}{5}$ ihres Krystallwassers, dessen ganze Menge sie bei 60^0 abgeben, ohne jedoch dabei zu zerfallen. Sie enthalten 29,5 Proc. oder 5 At. Krystallwasser. Wie die schwefelsaure Yttererde besitzt dieses Salz die sonderbare Eigenschaft, sich in Wasser ausserordentlich langsam aufzulösen. Es kann lange in Wasser liegen, ohne dass sich die Kanten der Krystalle abrunden. Erhitzt man es in Wasser, so wird es schnell milchweiss, und umgiebt sich mit einer

weissen Wolke, die beim Erkalten verschwindet. Die Ursache dieser Erscheinung ist, dass die schwefelsaure Thorerde bei wenig erhöhter Temperatur $\frac{3}{5}$ ihres Krystallwassers verliert und eine Verbindung bildet, die nur $14\frac{1}{3}$ Proc. oder 2 At. Krystallwasser enthält; dieses Salz ist im Wasser um so weniger löslich, je mehr sich dieses seinem Siedepunkt nähert; aber der abgesetzte Theil löst sich in dem Grade wieder auf, als die Flüssigkeit erkaltet. Diese Eigenschaft ist so bestimmt ausgesprochen, dass, wenn man eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurer Thorerde in einem flachen Gefässe abdampft, bis sie sich zu trüben anfängt, und man sie alsdann vom Feuer nimmt und stark auf ihre Oberfläche bläst, die Auflösung wieder klar wird. Aus einer mit Hülfe der Wärme abgedampften, neutralen oder sauren Auflösung setzt sich das Salz in Gestalt einer sehr voluminösen, leichten, milchweissen Masse ab, selbst wenn die Temperatur nicht über + 20° war, und die Flüssigkeit enthält zuletzt nur noch Spuren von Salz und die Säure, die etwa schon vorher darin war. Das so abgesetzte Salz kann ohne bedeutenden Verlust mit siedendem Wasser ausgewaschen werden; es besteht aus microscopischen, wolligen, weichen und biegsamen Krystallnadeln, die sich, wiewohl langsam, vollständig in kaltem Wasser auflösen, und zwar um so rascher, je grösser das Wasservolumen ist. Es sind ganze Monate erforderlich, ehe Wasser mit diesem Salze gesättigt ist.

In Alkohol ist die schwefelsaure Thorerde unlöslich, und wird davon aus ihrer Auflösung in Wasser niedergeschlagen; geschieht diess warm, so enthält das gefällte Salz $14\frac{1}{3}$ Proc. oder 2 Atome Krystallwasser; geschieht es kalt, so enthält es $29\frac{1}{2}$ Proc. oder 5 Atome.

Einige Umstände lassen vermuthen, dass auf trocknem Wege die Thorerde sich mit mehr als 1 Atom Schwefelsäure verbinden könne, und dass es dieses saure Salz sei, welches sich sogleich in Waser löst.

Es giebt auch basische schwefelsaure Thorerde, wie es scheint, in mehreren Sättigungsstufen. Versetzt man aufgelöste neutrale schwefelsaure Thorerde mit Ammoniak, so bildet sich ein Niederschlag, der wieder verschwindet, und der also ein basisches Doppelsalz zu bilden scheint. Fügt man so viel Ammoniak hinzu, dass der Niederschlag beständig wird, ohne

dass aber alle Thorerde gefällt ist, so erhält man ein unlösliches basisches Salz. Wäscht man es auf einem Filtrum, besonders mit heissem Wasser aus, so entzieht ihm dieses einen Theil der Schwefelsäure, und es bleibt auf dem Filtrum ein noch basischeres Salz zurück. Bis wie weit die zersetzende Wirkung des Wassers gehe, ist unbekannt.

Schwefelsaure Kali-Thorerde, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Th}\ddot{S}$. Die beste Art, dieses Doppelsalz zu bereiten, besteht darin, dass man ein Stück schwefelsaures Kali in einer Thorerde-Lösung aufhängt. Nach einiger Zeit fängt die Flüssigkeit an, sich zu trüben, und der Boden und die Wände des Gefässes bedecken sich mit einem krystallinischen Pulver, welches das Doppelsalz ist. Man giesst die Flüssigkeit ab, und wäscht den Niederschlag mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali aus. Will man aus einer Flüssigkeit den ganzen Thorerdegehalt als Doppelsalz niederschlagen, wie es bei analytischen Versuchen von Wichtigkeit sein kann, so muss man, wie ich schon bei der Bereitung dieser Erde anführte, die Auflösung mit einer kochendheiss gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischen, und diese letztere in solcher Menge zusetzen, dass die Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle von überschüssigem schwefelsauren Kali absetzt; alsdann bleibt in der übrigen Mutterlauge keine Thorerde mehr zurück. Das gefällte Doppelsalz ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, noch mehr in kochendem, und krystallisirt beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit. Ich habe es in rechtwinkligen Prismen krystallisirt erhalten, die zu Zwillingskrystallen verwachsen waren, so dass ihre geraden abgestumpften Enden ein Kreuz, und die Seitenflächen einspringende Winkel bildeten. Lässt man eine neutrale Auflösung dieses Salzes lange kochen, so zersetzt es sich bis zu einem gewissen Grade; es bildet sich zweifach-schwefelsaures Kali, welches aufgelöst bleibt, und es setzt sich ein basisches Thorerdesalz ab. Dieses letztere aber löst sich leicht in Säuren, und unterscheidet sich in dieser Hinsicht von dem unter denselben Umständen gebildeten Niederschlag des entsprechenden Zirconerdesalzes. In Alkohol ist das Doppelsalz unlöslich. Es enthält Krystallwasser, welches bei gelinder Wärme entweicht, ohne Zerfallen der Krystalle. Erhitzt man ein Gemenge von Thorerde und zweifach-schwefel-

saurem Kali bis zum glühenden Fluss, so bildet sich dasselbe Doppelsalz, aber es löst sich nicht in dem geschmolzenen Salz auf. — Die krystallisirte schwefelsaure Kali-Thorerde enthält in 100 Theilen 39,312 Schwefelsäure, 23,138 Kali, 33,139 Thorerde und 4,412 Wasser. Nach anderen Proportionen hat man beide Salze nicht verbinden können.

Salpetersaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{\overline{N}}$, ist sowohl im Wasser als Alkohol sehr löslich. Im verschlossenen Raum über Schwefelsäure trocknet dieses Salz zu einer krystallinischen Masse ein. An der Luft bleibt es syrupartig, halbflüssig. Durch Kochen wird seine Auflösung nicht getrübt.

Salpetersaure Kali-Thorerde, $\dot{K}\ddot{\overline{N}} + \dot{Th}\ddot{\overline{N}}$, ist im Wasser und Alkohol sehr löslich; bildet beim freiwilligen Verdunsten eine strahlige Krystallmasse.

Phosphorsaure Thorerde, $\dot{Th}^2\ddot{P}$, ist ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser und überschüssiger Phosphorsäure, und vor'm Löthrohr schwerschmelzbar.

Borsaure Thorerde fällt in weissen, in Wasser und überschüssiger Borsäure unlöslichen Flocken nieder.

Kohlensaure Thorerde schlägt sich unter Aufbrausen nieder und enthält folglich weniger Kohlensäure als die neutralen Salze. In mit Kohlensäure gesättigtem Wasser löst es sich nicht auf. Das Thorerdehydrat zieht beim Trocknen an der Luft Kohlensäure an, und löst sich dann unter Aufbrausen in Säuren.

Oxalsaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{C}$, ist ein schweres, in überschüssiger Oxalsäure unlösliches, und auch in anderen verdünnten Säuren schwerlösliches, weisses Pulver. Es hat grosse Neigung, beim Auswaschen mit dem Wasser durch das Filtrum zu gehen; man verhütet dieses, wenn man dem Waschwasser ein wenig Oxalsäure zusetzt.

Oxalsaure Kali-Thorerde ist ein dem vorhergehenden ähnliches, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Es unterscheidet sich von dem einfachen Salze dadurch, dass es beim Glühen schwarz und alkalisch wird. Nach Verbrennung der Kohle vertheilt sich der weisse Rückstand im Wasser, welches kohlensaures Kali auflöst und die weisse Erde höchst vertheilt zurücklässt.

Essigsaure Thorerde, $\dot{Th}\overline{A}$. Bringt man noch feuchtes

Thorerdehydrat in überschüssige Essigsäure, so verwandelt sich die Erde in eine undurchsichtige, schleimige Masse. Die kohlensaure Thorerde dagegen zertheilt sich bloss in der Säure, unter Aufbrausen, und es löst sich nur wenig davon auf. In beiden Fällen scheidet sich die essigsaure Thorerde bei gelinder Abdampfung als eine nicht krystallinische, milchweisse Masse ab, und die Säure behält nur sehr wenig aufgelöst. Essigsaures Kali fällt nicht die aufgelösten Thorerdesalze, selbst nicht im Kochen, weil sich in diesem Falle Doppelsalze bilden.

Weinsaure Thorerde, $\dot{Th}\bar{T}$. Dieses Salz erhält man durch Sättigen von Thorerdehydrat mit Weinsäure. Es ist weiss, flockig, im Wasser unlöslich, und theilweise löslich in Ammoniak. Es wird von überschüssiger Weinsäure aufgelöst und beim Verdunsten erhält man ein krystallisirtes saures Salz. Durch Alkohol wird letzteres zersetzt, in ein aufgelöst bleibendes saureres Salz und in sich abscheidendes neutrales. Weder das saure Salz, noch sonst ein Thorerdesalz, dem man Weinsäure beigemischt hat, wird durch die Alkalien gefällt, und die Thorerde lässt sich nur durch Zerstörung der Weinsäure wieder erhalten.

Weinsaure Kali-Thorerde, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Th}\bar{T}$, entsteht, wenn man Thorerdehydrat mit Weinstein und Wasser digerirt. Es ist ein krystallinisches, wenig lösliches Salz, dessen Auflösung nicht durch Alkalien gefällt, und durch Kaliumeisencyanür nur opalisirend wird.

Citronensaure Thorerde, $\dot{Th}\bar{C}$, erhält man wie das weinsaure Salz. Es ist unlöslich. Das saure Salz ist im Wasser sehr löslich, und giebt beim Abdampfen eine syrupähnliche, nicht krystallisirende Masse von mehr saurem als zusammenziehendem Geschmack. Das neutrale und das saure Salz lösen sich in kaustischem Ammoniak, und nach Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks bleibt eine gummiähnliche, durchsichtige, in Wasser vollkommen lösliche Masse zurück.

Ameisensaure Thorerde, $\dot{Th}\bar{F}$. Lässt man die Auflösung von Thorerdehydrat in Ameisensäure freiwillig verdunsten, so erhält man ein krystallisirtes Salz, welches durch kaltes Wasser in ein saures auflösliches, und in ein basisches unauflösliches Salz zersetzt wird. Kochendes Wasser da-

gegen löst das Salz ohne Zersetzung auf. In Alkohol ist es wenig löslich.

Bernsteinsaure Thorerde, $\dot{Th}\bar{S}$, bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, wenn man neutrale schwefelsaure Thorerde mit einem neutralen bernsteinsauren Salz vermischt. Dieselbe Verbindung erhält man durch Behandeln von Thorerdehydrat mit Bernsteinsäure; in diesem Falle aber wird das Salz weisser und dichter. In überschüssiger Bernsteinsäure ist es wenig löslich.

Tellursaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{Te}$, ist ein weisser, flockiger, in überschüssigem Thorerdesalz nicht löslicher Niederschlag.

Tellurigsaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{Te}$, verhält sich eben so.

Arseniksaure Thorerde, $\dot{Th}^2\ddot{\ddot{A}}s$, ist in Wasser und überschüssiger Arseniksäure unlöslich.

Chromsaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{C}r$, schlägt sich in hellgelben Flocken nieder; das saure Salz ist mit gelber Farbe in Wasser löslich.

Vanadinsaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{V}$, ist ein gelber Niederschlag, der sich selbst nicht beim Erhitzen in der gefällten Flüssigkeit auflöst. Das saure Salz ist in Wasser löslich.

Molybdänsaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{M}o$, ist weiss und unlöslich. Die Thorerdesalze werden auch von den zweifach-molybdänsauren Salzen gefällt.

Wolframsaure Thorerde, $\dot{Th}\ddot{W}$, verhält sich eben so.

C. Schwefelsalze von Thorium.

Das Thorium scheint eben so wenig wie das Aluminium auf nassem Wege Schwefelsalze bilden zu können; denn vermischt man z. B. schwefelsaure Thorerde mit Natrium-Sulfarseniat, so entsteht, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, ein Niederschlag, aus welchem Säuren die Thorerde ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auflösen. Dieser Niederschlag besteht also aus einem Gemenge von Thorerdehydrat und Arseniksulfid.

XIV. Salze von Cerium.

Wir kommen nun zu einem elektropositiven Körper, der mehr als eine Reihe von Salzen bildet. Wir bezeichnen diese

ungleichen Reihen bei den Sauerstoffsalzen mit den Namen *Oxydulsalze* und *Oxydsalze*, und bei den Haloïdsalzen durch die Endigungen *ür* und *id* (Chlorür und Chlorid). Die allgemeinen Eigenschaften dieser Salze sind dieselben für die Sauerstoff- und für die Haloïdsalze, sie sind aber verschieden für die Schwefelsalze. Diese Bemerkung gilt nicht allein für das Cerium, sondern überhaupt für alle Metalle, die mehrere Reihen von Salzen bilden.

Ceroxydulsalze.

Sie sind im Allgemeinen farblos; einige haben einen Stich in's Amethystrothe, ähnlich den Manganoxydulsalzen. Sie haben einen zuckersüssen, hintennach zusammenziehenden Geschmack. Sie haben mit den Yttriumsalzen eine sehr grosse Aehnlichkeit, und wären davon nicht zu unterscheiden, wenn sie nicht mit schwefelsaurem Kali ein schwer lösliches Salz gäben. Von Kaliumeisencyanür werden sie weiss gefällt, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert. Von Sulfhydraten werden sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gefällt. Im Allgemeinen ist es sehr schwer, die Oxydulsalze vollkommen frei von Oxydsalz zu bekommen.

Ceroxydsalze.

Man erhält sie durch Auflösen des geglühten Oxyds in den Säuren. Sie zeichnen sich durch eine gelbe oder orangegelbe Farbe, durch säuerlichsüssen und stark zusammenziehenden Geschmack aus, entwickeln mit heisser Chlorwasserstoffsäure Chlor und werden dabei zu Oxydulsalzen reducirt. Von Sulfhydraten werden sie mit weisser Farbe gefällt.

A. Haloïdsalze von Cerium.

Chlorcerium. 1. *Cerchlorür*, Ce$\dot{C}$l. In wasserfreiem Zustand erhält man es, nach Mosander, wenn man Cersulfuret in einem Strom von trocknem Chlorgas erhitzt. Es verflüchtigt sich Chlorschwefel und das Cerchlorür bildet eine weisse, poröse, zusammenhängende Masse, die bei anfangendem Glühen schmilzt, ohne sich zu sublimiren. Es löst sich ohne Farbe im Wasser; an der Luft aber wird die Auflösung bald gelb von gebildetem Cerchlorid. Das Cerchlorür krystallisirt schwierig, und nur wenn die Auflösung Honigconsistenz

consistenz erlangt hat. In diesem wasserhaltigen Zustande erhält man es durch Behandeln des Ceroxyds mit heisser Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Chlor entwickelt. An der Luft wird es schnell feucht. Von Alkohol wird es aufgelöst, welche Auflösung mit einer grünen, funkelnden Flamme brennt. Nach dem Verbrennen des Alkohols bleibt ein chloridfreies Salz zurück. In einer Retorte erhitzt, verliert das Cerchlorür zuerst sein Krystallwasser, dann entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, die Chlorgas beigemengt enthält, wenn das Salz Chlorid enthält, und es bleibt ein weisses basisches Salz zurück, welches nach dem Befeuchten an der Luft bald gelb wird. Dasselbe basische Salz entsteht, wenn bei der Bereitung des Cerchlorürs das Chlorgas Sauerstoffgas enthält. Einmal gebildet, ist es in Säuren unlöslich, und kann nur durch Glühen mit Alkali zersetzt werden.

2. *Cerchlorid*, $\dot{C}e\dot{C}l^3$. Es entsteht, wenn das Oxyd in kalter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist rothgelb und giebt, wenn sie überschüssige Säure enthält, bei der geringsten Erwärmung Chlorgas, worauf eine goldgelbe Auflösung zurückbleibt, die ein Doppelsalz von Chlorür und Chlorid zu enthalten scheint.

Bromcerium. Nur das *Bromür*, $\dot{C}e\dot{B}r$, ist bekannt. Es ist nicht krystallisirt zu erhalten und zerfliesst. Bei Ausschluss der Luft ist es ohne Zersetzung schmelzbar. Bei Luftzutritt entweicht Brom und es bleibt ein in Wasser unlösliches basisches Bromid zurück.

Fluorcerium. 1. *Cerfluorür*, $\dot{C}e\dot{F}$, ist ein unlösliches, weisses Pulver.

2. *Cerfluorid*, $\dot{C}e\dot{F}^3$, ist ein unlösliches gelbes Pulver. Es kommt als Mineral in der Gegend von Fahlun vor, theils krystallisirt in gelben, undurchsichtigen, sechsseitigen Prismen, theils als weisse oder rosenfarbene, erdige Masse, theils in Verbindung mit Fluoryttrium und Fluorcalcium (als *Yttrocerit*), eine weissgraue, braune oder violette Masse mit krystallinischem Bruch bildend. Alle diese Mineralien enthalten Fluorür und Fluorid, von letzterem aber die grösste Menge. Das Fluorid kommt daselbst auch, mit Ceroxyd verbunden, als basisches Salz vor. Es ist gelb und krystallinisch, aber sehr selten.

Cyan- und *Schwefelcyan-Cerium* sind beide unbekannt.

B. Sauerstoffsalze von Cerium.

1. Ceroxydulsalze.

Schwefelsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\ddot{S}$. Es wird durch Auflösung von kohlensaurem Ceroxydul in Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Es schiesst in kleinen, blass amethystrothen Krystallen an, die im Wasser schwer auflöslich und dem Yttererdesalz sehr ähnlich sind. In der Destillation giebt es einen Theil seiner Säure ab und hinterlässt ein basisches Salz. In offenem Feuer hinterlässt es ein basisches Oxydsalz. Das basische Salz wird auch auf nassem Wege durch Fällung mit Ammoniak hervorgebracht, welches, selbst im Ueberschusse zugesetzt, dasselbe nicht zersetzt. Sogar kaustisches Kali befreit das Oxydul nicht von aller Schwefelsäure.

Schwefelsaures Kali-Ceroxydul, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Ce}\ddot{S}$, wird erhalten, wenn ein in Wasser aufgelöstes Ceroxydulsalz, das sogar freie Säure enthalten kann, mit schwefelsaurem Kali in fester Form versetzt wird. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Portion vom Salze aufgenommen hat, fängt ein weisser, pulveriger Niederschlag sich zu bilden an, der immer mehr zunimmt. Dieser Niederschlag ist das Doppelsalz. Sobald sich die Flüssigkeit vollkommen mit schwefelsaurem Kali gesättigt hat, ist der ganze Gehalt an Cerium ausgefällt; aber zu diesem Endzwecke muss das schwefelsaure Kali so gestellt sein, dass es über die Oberfläche der Flüssigkeit hervorragt. Das niedergeschlagene Doppelsalz ist keinesweges im Wasser unauflöslich, es ist aber in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich, mit welcher es gewaschen werden kann. Man kann es dann in kochendem Wasser auflösen, woraus es nachher bei dem Erkalten in kleinen, etwas in's Amethystrothe ziehenden Krystallen anschiesst. Im Glühen schmilzt es, wird aber nicht zersetzt. Dieses Salz ist dasjenige von den Sauerstoffsalzen des Ceriums, welches am besten gekannt zu werden verdient, weil man sich desselben bei chemischen Analysen zur Abscheidung der Ceroxyde bedient. Versucht man, aus seiner Auflösung in kochendem Wasser das Ceroxydul durch kohlensaures oder kaustisches Kali rein abzuscheiden, so wird immer ein mit basischem schwefelsauren Salz vermischtes Hydrat des Oxyduls

niedergeschlagen; man muss desshalb das Fällungsmittel im Ueberschuss zusetzen und den Niederschlag damit digeriren, das Oxyd dann nach dem Glühen wieder auflösen und auf einen Gehalt an Schwefelsäure prüfen, wenn man ein sicheres Resultat haben will. Dieses Salz wird von Säuren aufgelöst, welche das Kalisalz in zweifach-schwefelsaures Kali verwandeln.

Das Ceroxydul giebt keine entsprechenden Verbindungen, weder mit schwefelsaurem Natron, noch mit schwefelsaurem Ammoniak, obgleich das letztere Alkali in seinen Verhältnissen gern die Kalisalze nachahmt.

Unterschwefelsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\,\ddot{\ddot{S}}$, krystallisirt, nach Heeren, in dünnen, farblosen, luftbeständigen Prismen.

Schwefligsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\ddot{S}$, wird durch Auflösung des kohlensauren Oxyduls in schwefliger Säure erhalten. Die Auflösung schiesst in blass amethystfarbenen Nadeln an.

Salpetersaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\,\ddot{\ddot{N}}$, ist farblos. Es schiesst nach dem Abdampfen zur Honigconsistenz in weissen, tafelförmigen Krystallen an und wird in Alkohol aufgelöst. Im Feuer wird es zerstört und hinterlässt Oxyd.

Phosphorsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}^2\,\ddot{\ddot{P}}$, ist ein unauflöslicher, weisser Niederschlag, und wird von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, aber nicht von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst.

Kohlensaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\ddot{C}$, ist unauflöslich, weiss, pulverförmig und leicht. Es entsteht, bei seiner Fällung mit kohlensauren Alkalien, anfangs keine Gasentwickelung, aber nach einer Weile fängt der Niederschlag an, mit einem langsamen Aufbrausen kohlensaures Gas auszustossen. Es kommt bei Riddarhyttan in kleinen, weissen Krystallschuppen auf Cerit vor. In der Hitze wird es zerlegt, was aber bei Ausschluss der Luft schwieriger geschieht.

Oxalsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\ddot{\dot{C}}$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver, das sich nicht in einem Ueberschuss von Oxalsäure auflöst. Es enthält Krystallwasser. In der Destillation giebt es ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und hinterlässt Ceroxyd-Oxydul, gemengt mit etwas Kohlencerium.

Oxalsaures Ceroxydul-Kali, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{Ce}\ddot{C}$, ist ein weisses, im Wasser unauflösliches Pulver, das nach dem Glühen ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Ceroxyd-Oxydul hinterlässt.

Kieselsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}^3\ddot{Si}$, bildet das Mineral, woraus man gewöhnlich das Ceroxydul gewinnt, und welches den Namen *Cerit* erhalten hat. Säure und Base enthalten darin gleich viel Sauerstoff. Es kam in einer, nun nicht mehr betriebenen Eisengrube, der Bastnäsgrube, bei Riddarhytta in Westmanland vor, deren Halde grösstentheils aus diesem, viel mit anderen fremden Materien gemengten Minerale besteht, worin aber immer das Cerium in solcher Menge enthalten ist, dass es für die Chemiker nie selten werden kann.

Essigsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\bar{A}$, schiesst in kleinen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Gruppen an. Es wird in der Luft nicht verändert, ist in einer sehr geringen Quantität in Alkohol auflöslich, schmilzt im Feuer und wird zerstört.

Weinsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\,\bar{T}$. Weinsäure fällt das Cerchlorür nicht, aber ihre neutralen Alkali-Salze schlagen das neutrale weinsaure Oxydul mit weisser Farbe nieder. Im Wasser ist es zum Theil auflöslich, aber durch Zusatz überschüssiger Weinsäure wird es nicht auflöslicher. Das weinsaure Salz ist in kaustischen Alkalien, vorzüglich im Ammoniak, auflöslich, und die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse.

Citronensaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\bar{C}$. Citronensäure fällt die Salze des Ceroxyduls nicht, aber citronensaure Salze scheiden ein unauflösliches, pulverförmiges, citronensaures Ceroxydul daraus ab, welches von überschüssiger Citronensäure aufgelöst wird, und welches nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse giebt, woraus Alkohol die überschüssige Säure auflöst und das neutrale Salz zurücklässt.

Bernsteinsaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\bar{S}$, ist im Wasser schwer auflöslich. Der zuerst entstehende Niederschlag wird durch Umschütteln wieder aufgelöst; aber nachher bekommt man einen beständigen, weissen Niederschlag. Während des Abdampfens der klaren Auflösung setzt sich das Aufgelöste in Pulverform ab. Freie Bernsteinsäure befördert nicht die Auflöslichkeit dieses Salzes, aber andere stärkere Säuren lösen

es leicht auf. Bernsteinsaures Ammoniak zersetzt nicht essigsaures Ceroxydul.

Selenigsaures Ceroxydul, $\dot{C}e\ddot{S}e$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver. Das *zweifach-selenigsaure Salz* ist auflöslich.

Arseniksaures Ceroxydul, $\dot{C}e^2\ddot{A}s$, ist unauflöslich. In einem Ueberschuss von Arseniksäure wird es aufgelöst und das saure Salz trocknet zur durchsichtigen, gallertähnlichen Masse ein.

Chromsaures Ceroxydul, $\dot{C}e\ddot{C}r$, ist ein gelbliches, unauflösliches Pulver. Das *zweifach-chromsaure Salz* lässt sich leicht auflösen und schiesst in kleinen, rothen, durchsichtigen Krystallen langsam an.

Molybdänsaures Ceroxydul, $\dot{C}e\ddot{M}o$, ist weiss und im Wasser unauflöslich, wird aber von Säuren aufgelöst.

2. Ceroxydsalze.

Schwefelsaures Ceroxyd. Das *neutrale* Salz, $\ddot{C}e\ddot{S}^3$, bekommt man, wenn das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung langsam zur Krystallisation abgedampft wird. Die Auflösung sowohl als die Krystalle sind citronengelb. In der Luft gelassen, fatisciren sie langsam und verlieren allmählig ihre Farbe. Wenn schwefelsaures Ceroxydul in freier Luft geglüht wird, giebt es ein dunkeles, ziegelrothes Pulver, welches ein basisches Oxydsalz ist und durch ferneres Glühen nicht zersetzt wird. Digerirt man dieses braune Salz mit kaustischem Ammoniak, so verliert es noch einen Theil Säure und giebt ein hellfleischrothes Pulver, welches noch Schwefelsäure enthält, die von mehr Alkali nicht weggenommen werden kann. Es scheint also, wie die Oxyde einiger anderer Metalle, basische Salze von zwei verschiedenen Graden geben zu können. Das *basische* Salz wird in Chlorwasserstoffsäure mit goldgelber Farbe aufgelöst, aber es wird von Alkali unverändert niedergeschlagen.

Schwefelsaures Ceroxyd-Kali, $\ddot{K}\ddot{S} + \ddot{C}e\ddot{S}^3$. Es wird auf gleiche Weise wie das Oxydulsalz erhalten, wenn man schwefelsaures Kali in eine Auflösung eines Ceroxydsalzes legt. Der Niederschlag ist ein schön orangegelbes Pulver, dessen Auflösung im Wasser bei dem Abdampfen kleine, dun-

kelgelbe Krystalle giebt. Seine Farbe ist um so heller, je mehr es Oxydul-Doppelsalz enthält. Auch aus diesem Salze fällen kaustisches Ammoniak und kohlensaure Alkalien ein basisches Salz, das sich noch schwerer als das Oxydulsalz von seinem Gehalt an Schwefelsäure befreien lässt. Von kaustischem Kali wird es vollständig zersetzt.

Salpetersaures Ceroxyd, $\dot{\dot{C}}e\dot{\dot{N}}^3$, giebt nach dem Abdampfen eine rothgelbe, honigähnliche Masse, die deutliche Zeichen von Krystallisation zeigt, und die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Kohlensaures Ceroxyd, $\dot{\dot{C}}e\dot{C}^3$, ist unauflöslich, schwerer, und hat eine weniger reine weisse Farbe als das Oxydulsalz. Nach Hisinger's Versuchen enthält es kein Krystallwasser.

Oxalsaures Ceroxyd, $\dot{\dot{C}}e\dot{\dot{C}}^3$, ist unauflöslich. Es löst sich in kaustischem Ammoniak auf; aus der abgedampften Auflösung setzt sich zuerst ein gelbliches Pulver ab, und hierauf schiessen citronengelbe Krystalle an.

Selenigsaures Ceroxyd, $\dot{\dot{C}}e\dot{Se}^3$, ist ein gelbes Pulver, dessen Säure bei dem Glühen entweicht. Das *zweifachselenigsaure Salz* trocknet zum gelben Firniss ein, der, wenn man ihn erhitzt, Wasser verliert und undurchsichtig, weiss und krystallinisch wird.

C. Schwefelsalze von Cerium.

Das Cerium giebt mit Schwefel, wie mit Sauerstoff, zwei Salzbasen, von welchen besonders die dem Oxyde entsprechende gern auflösliche Schwefelsalze giebt.

Sulfocarbonat von Cersulfuret, $\acute{C}e\acute{\acute{C}}$, scheint auflöslich zu sein, denn das Cerchlorür wird nicht von Sulfocarbonaten gefällt. Nach einigen Stunden setzt sich eine weisse, flockige Substanz ab.

Sulfotellurit von Cersulfuret, $\acute{C}e^3\acute{\acute{T}}e$, fällt als ein gelbes Pulver nieder, welches sich allmählig absetzt und braun wird.

Sulfarseniat von Cersulfuret, $\acute{C}e^2\acute{\acute{\acute{A}}}s$, bildet, sowohl neutral als basisch, einen blassgelben Niederschlag, der bei dem Trocknen etwas gelber wird.

Sulfarseniat von Cersesquisulfuret, $\acute{\acute{\acute{C}}}e^2\acute{\acute{\acute{A}}}s^3$, ist in geringem Grade im Wasser auflöslich, so dass die Auflösung bei grosser Verdünnung nicht gefällt wird.

Sulfarsenit von Cersulfuret, $\dot{C}e^2\dddot{A}s$, ist ein ausgezeichnet schöner, pomeranzengelber Niederschlag, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. Die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb. Bei dem Trocknen wird die Farbe noch schöner. Es schmilzt bei dem anfangenden Glühen und wird durchsichtig, giebt dann einen Theil Sulfid ab, bleibt aber immer flüssig und behält seine Durchsichtigkeit. Die geschmolzene Masse lässt sich in offener Luft leicht zu einem schwefelsauren Salz rösten.

Sulfomolybdat von Cersulfuret, $\dot{C}e\dddot{M}o$, ist ein dunkler, fast schwarzgrauer Niederschlag, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver bildet. Die Flüssigkeit ist farblos.

Sulfomolybdat von Cersesquisulfuret, $\dddot{C}e\dddot{M}o^3$, ist im Wasser auflöslich; etwas wird mit brauner Farbe gefällt, aber das meiste bleibt mit tief brandgelber Farbe aufgelöst. Ammoniak schlägt daraus ein basisches Salz als eine braune, schleimige Masse nieder, welche die Poren des Filtrirpapiers verstopft und schwer von der Flüssigkeit zu trennen ist.

Die entsprechenden *Hypersulfomolybdate* sind beide unauflösliche, rothe Niederschläge.

Sulfowolframiat von Cersulfuret, $\dot{C}e\dddot{W}$. Es schlägt sich erst nach 24 Stunden nieder, und ist gelb. Das gelbe Kaliumsalz fällt die Auflösung des Ceroxydulsalzes sogleich.

XV. Salze von Mangan.

Manganoxydulsalze.

Im Allgemeinen bilden sie farblose oder schwach amethystrothe Auflösungen. Den Stich in's Rothe, den diese Salze gewöhnlich haben, schrieb man der Einmischung einer höheren Oxydationsstufe zu; allein dem ist nicht so. Die rothe Farbe wird nicht von Schwefelwasserstoffgas weggenommen. Man kennt nicht die Umstände, unter denen ein Manganoxydulsalz röthlich oder farblos wird, und man kann diese Salze nicht willkührlich roth oder farblos hervorbringen. Sie haben einen bitteren und zusammenziehenden Geschmack, werden von kaustischen Alkalien mit weisser Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird an der Luft gelblich, braunroth und endlich schwarz. Mit kohlensauren Alkalien geben sie einen weissen

Niederschlag. Kaustisches Ammoniak schlägt aus neutralen Oxydulsalzen die Hälfte des Oxyduls nieder, und giebt mit der andern Hälfte ein Doppelsalz, worin das Ammoniak und das Oxydul gleiche Mengen Säure sättigen. War die Auflösung so sauer, dass ein Doppelsalz mit dem zugesetzten Ammoniak gebildet werden konnte, so wird nichts niedergeschlagen, man mag einen noch so grossen Ueberschuss von Ammoniak zusetzen. Die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Flüssigkeit wird in der Luft allmählig zerlegt und setzt Oxydhydrat ab. Auflösungen von Manganoxydulsalzen werden weder von Galläpfeltinctur, noch von chromsauren Alkalien niedergeschlagen. In den chromsauren Salzen wird jedoch nach einer Weile durch die Reduction der Chromsäure ein brauner Niederschlag gebildet. Weder die elektrische Säule, noch andere Metalle können Mangan metallisch daraus abscheiden. Von Sulfhydraten werden sie mit ziegelrother, und von Kaliumeisencyanür mit weisser, nach und nach röthlich werdender Farbe niedergeschlagen.

Manganoxydsalze.

Die Manganoxydsalze sind wenig bekannt, weil sie sich so leicht in Oxydulsalz und entweichendes Sauerstoffgas zersetzen. Ihre Farbe ist dunkelviolett, in's Rothe ziehend, und bisweilen schwarz, in's Gelbe oder Rothe ziehend. Mit brennbaren Körpern digerirt, werden diese Salze leicht in Oxydulsalze verwandelt.

A. Haloïdsalze von Mangan.

Chlormangan. 1. *Manganchlorür*, Mn Cl (salzsaures Manganoxydul)*). Im geschmolzenen, wasserfreien Zustand bildet es eine hellbräunliche, blättrige, glänzende Masse. Es löst sich mit blassrother Farbe in Wasser auf, und krystallisirt daraus in dicken, länglichen, vierseitigen Tafeln von rosenrother Farbe, die 37,23 Proc. oder 4 Atome Wasser enthalten. Sie ziehen rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, zerfallen aber bei + 25° zu Mehl. Bei + 35° sintern sie zu einer dicken Masse zusammen und werden bei + 88° völlig flüssig, dabei entweicht Wasser und das Salz bleibt zuletzt pulverförmig

*) Die Bereitung dieses Salzes siehe Bd. III. pag. 476.

zurück. Es enthält nun 1 Atom Krystallwasser, welches nicht bei 100° weggeht. Brandes fand, dass eine gesättigte Lösung dieses Salzes bei + 10° 0,383, bei + 31° 0,462, und bei + 62°,5 0,55 ihres Gewichts wasserfreies Chlorür enthält. Eine darüber erhöhte Temperatur vermindert mehr die Löslichkeit des Salzes, als dass sie dieselbe erhöht. Vor dem Luftzutritt geschützt, schmilzt das wasserfreie Salz bei Rothglühhitze ohne Zersetzung; schmilzt man es aber an der Luft, so verwandelt es sich in eine schwarze, glänzende Masse, die ein basisches Salz zu enthalten scheint. Setzt man eine Auflösung dieses Salzes dem Sonnenscheine aus, so nimmt es, nach der Angabe von Bucholz, Sauerstoff auf, es schlägt sich ein Theil des Metalls als Manganoxyd nieder, und es bleibt ein Doppelsalz von Chlorür und Chlorid zurück. — Das Manganchlorür ist in Alkohol löslich, eine gesättigte Auflösung ist grün, setzt aber beim Erkalten ein ungefärbtes Salz ab. War das aufgelöste Salz wasserhaltig, so setzt es sich mit seinem Gehalt von 4 Atomen Wasser ab. Alkohol von 75 Proc., bei + 10° mit wasserhaltigem Salz gesättigt, bildet eine Lösung, die 0,363 davon enthält. Im Kochen gesättigt, enthält sie 0,577. Bei + 12° löst wasserfreier Alkohol 0,5 und im Kochen 0,57 seines Gewichts wasserfreies Salz auf. Auch diese Lösung ist grün. Beim Erkalten schiesst langsam eine farblose Verbindung dieses Salzes mit Alkohol an, von welcher man beim Verdunsten der Lösung in wasserfreier Luft noch mehr erhält. Die Krystalle enthalten, nach Graham, der diese Verbindung zuerst darstellte, 0,479, und, nach Brandes, 0,433 Alkohol. Die erstere Zahl entspricht keinem Atomverhältniss, die letztere entspricht 2 Atomen.

Ammonium-Manganchlorür ist ein in Wasser lösliches Doppelsalz, welches nicht von Ammoniak gefällt wird, und welches nach dem Abdampfen krystallisirt.

2. *Manganchlorid*, $\dot{M}n\ddot{C}l^3$. Es entsteht, wenn man Manganoxyd in kalter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Auflösung ist nach der verschiedenen Concentration schwarz oder braungelb, und riecht nach Chlor. Bei einer unbedeutend erhöhten Temperatur wird diese Verbindung zersetzt, es entweicht Chlor und es bleibt zuletzt nur Manganchlorür zurück. Ebenso zersetzt sie sich beim Verdunsten. John leitete Chlorgas durch eine Auflösung von 300 Gran Manganchlorür in 12 Unzen

bis zu + 5° abgekühlten Wassers. Die Flüssigkeit erstarrte allmählig zu einer gelben krystallinischen Masse, die einige Grade über + 5° schmolz und grösstentheils flüssig wurde. Die rückständigen Krystalle zerflossen schnell in der Luft. Diese Auflösung verhält sich zu den Fällungsmitteln gerade wie das blaurothe schwefelsaure Oxydsalz. Bei dem Abdampfen zersetzt sie sich wie die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure.

3. *Mangansuperchlorid*, $MnCl^7$. Diese Verbindung stellt man, nach Dumas, auf folgende Art dar: Man löst übermangansaures Kali (oder Chamäleon) in concentrirter Schwefelsäure auf, giesst die Auflösung in eine tubulirte Retorte und setzt nach und nach in kleinen Antheilen geschmolzenes Chlornatrium hinzu. Es entwickelt sich ein grünlichgelbes Gas, welches man in ein bis zu — 15° oder 20° abgekühltes Gefäss leitet; es condensirt sich alsdann zu einer bräunlichgrünen Flüssigkeit. An der Luft verbreitet dieselbe einen purpurrothen Dampf, indem sich auf Kosten der Luftfeuchtigkeit Chlorwasserstoffsäure und Uebermangansäure bilden. Mit Wasser bildet das Superchlorid eine rothe Auflösung, aus der man mit feuchtem Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure ausfällen kann, so dass die Uebermangansäure allein aufgelöst bleibt. Sättigt man die Auflösung mit einer Base, so entsteht ein Chlorür und ein übermangansaures Salz.

Manganbromür, MnBr. Es krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen farblosen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen. Bei Ausschluss der Luft geschmolzen, wird es roth. Bei Luftzutritt geschmolzen wird es zersetzt.

Manganjodür, MnI. Es kann durch Verdunstung bei gelinder Wärme krystallisirt erhalten werden; es ist zerfliesslich. Bei Ausschluss der Luft verträgt es Glühhitze.

Fluormangan. 1. *Manganfluorür*, MnF. Man erhält es durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure. Beim Abdampfen der freien Säure setzt sich das Salz theils pulverförmig, theils in kleinen unregelmässigen Krystallen ab, die, in Masse betrachtet, einen Stich in's Amethystrothe haben. Im Glühen wird dieses Salz nicht zersetzt.

Kiesel-Manganfluorür, $3MnF + 2SiF^3$, ist im Wasser leicht auflöslich und schiesst nach starker Concentration in langen, schmalen, regulären, sechsseitigen Prismen an. Bei lang-

samer Abdampfung bildet es kürzere Prismen oder rhomboëdrische Krystalle. Das Salz hat einen schwachen Stich in's Rothe. Bei der Destillation giebt es zuerst 21 Atome Wasser, hierauf Fluorkieselgas; und es bleibt Manganfluorür zurück, das die Gestalt der Krystalle behält.

2. *Manganfluorid*, $\dot{M}nF^3$. Man erhält es durch Auflösung von geschlämmtem, natürlich vorkommendem Manganoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure. Die Auflösung ist tief dunkelroth, und setzt bei dem freiwilligen Verdampfen dunkelbraune, prismatische Krystalle ab, die, wenn sie klein sind, durchsichtig und rubinroth sind. Das Pulver des Salzes ist rosenroth. Es löst sich in einer sehr geringen Menge Wasser ohne Zersetzung auf, aber durch Verdünnung, so wie durch Kochen wird es zersetzt, wobei sich ein dunkelbraunes, basisches Salz, d. i. eine Verbindung von Oxyd mit Fluorid, niederschlägt, und die Flüssigkeit einen Ueberschuss von Säure bekommt. War die Flüssigkeit vor dem Aufkochen sauer, so wird bei dem Erkalten ein Theil des durch Kochen Niedergeschlagenen von Neuem wieder aufgelöst. Ammoniak fällt aus der Auflösung Manganoxydhydrat, frei von allem eingemengten Fluorid.

3. *Mangansuperfluorid*, $\dot{M}nF^7$. Nach Wöhler bildet sich diese Verbindung, wenn man ein Gemenge von übermangansaurem Kali mit gepulvertem Flussspath in einem Destillationsapparat von Platin mit rauchender Schwefelsäure erwärmt. Es entwickelt sich ein grünlichgelbes Gas, welches an der Luft purpurrothe Dämpfe bildet. Glas wird davon sogleich stark angegriffen, indem sich Fluorkieselgas und Uebermangansäure bilden. Geschmolzenes Chlorcalcium zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit diesem Gas, indem sich unter starker Erhitzung Chlorgas entwickelt. Von Wasser wird das Mangansuperfluorid mit der schönen rothen Farbe der Uebermangansäure aufgelöst. Diese Flüssigkeit löst metallisches Kupfer, Quecksilber und Silber ohne Gasentwickelung schnell auf, indem sie sich dabei vollständig entfärbt. Dampft man diese Auflösung des Superfluorids in Wasser ab, so entwickelt sie Sauerstoffgas und Fluorwasserstoffsäure, und verwandelt sich in Manganfluorür.

Mangancyanür, $\dot{M}n\dot{C}y$. Man erhält es durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit Cyankalium. Der Niederschlag ist grau-

gelb, im Wasser unauflöslich, auflöslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, und durch Säuren mit Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zersetzbar.

Kalium-Mangancyanür bekommt man, nach L. Gmelin, wenn ein Manganoxydulsalz mit Cyankalium gefällt, und das so entstandene Cyanmangan in Cyankalium aufgelöst wird. Die Auflösung ist röthlich und giebt nach dem Abdampfen rothbraune, nadelförmige Krystalle. Dieses Salz ist aber wenig beständig, es wird sowohl trocken als aufgelöst zersetzt, wird schwarz und setzt Manganoxydhydrat ab.

Mangansulfocyanür ist ein im Wasser leicht auflösliches, farbloses Salz. In wasserfreiem Alkohol ist es fast unlöslich.

B. Sauerstoffsalze von Mangan.

1. Manganoxydulsalze.

Schwefelsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{S}$. Concentrirte Schwefelsäure wirkt wenig auf das metallische Mangan, aber die verdünnte löst es leicht auf. Die Auflösung hat anfangs eine grünliche Farbe, die aber bald wieder verschwindet; bei stärkerer Concentration bekommt die Auflösung eine blass rosenrothe Farbe. Ferner erhält man dieses Salz durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure. Am gewöhnlichsten bereitet man es auf die Weise, dass man einen Ueberschuss von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis der Sauerstoff des Superoxyds ausgetrieben und die Masse trocken geworden ist. Man erhält es dann in der farblosen Modification, es kann aber dann noch andere Salze beigemengt enthalten. Noch vortheilhafter kann man es auf folgendem Wege bereiten: man vermengt innig gleiche Gewichtstheile krystallisirten Eisenvitriol und Braunstein, treibt das Wasser des Vitriols aus, glüht das Gemenge und zieht nachher das Salz aus dem übrigbleibenden Gemenge von Eisenoxyd und überschüssigem Braunstein aus. Eine Lösung dieses Salzes, die bei freiwilligem Verdunsten unter $+ 6^{0}$ anschiesst, giebt, nach Brandes, Krystalle, die 45 Proc. oder 7 Atome Krystallwasser enthalten. Ueber $+ 6^{0}$ krystallisirt, enthält es 32 Proc. oder 4 At. Krystallwasser, gleich viel ob das Salz röthlich oder farblos sei. Das Salz mit 7 At. Wasser schmilzt bei $+ 18^{0}$, und wird diese Flüssigkeit etwas abgedampft, so setzt sich ein Salz ab, welches 2 Atome

Wasser enthält. Brandes giebt dabei an, dass, wenn eine concentrirte Lösung des Salzes in der Wärme abgedampft werde, sich theils eine Krystallkruste, theils ein pulverförmiges Salz absetze, welches 3 Atome Wasser enthalte. Es ist indessen zwischen dem bei + 18° geschmolzenen Salz mit 7 Atomen Wasser und einer concentrirten warmen Auflösung kein rechter Unterschied einzusehen, und das Salz möchte sich wohl in beiden Fällen mit demselben Wassergehalt absetzen. Brandes versuchte ausserdem, dieses Salz mit noch anderem Wassergehalt hervorzubringen. Er giebt an, dass das Salz mit 7 At. Wasser in trockener Luft bei einer Temperatur von + 10° bis 12° verwittere und sich in ein Salz mit nur 6 Atomen Wasser verwandele, welches dann bei + 18° so viel Wasser verliere, dass nur 4 Atome übrig bleiben. Werde das Salz mit 7 Atomen Wasser mit wasserfreiem Alkohol übergossen und einige Tage lang bei + 10° damit stehen gelassen, so zerfalle es zu einem Pulver, welches nur 5 Atome enthalte; ist aber die Temperatur + 20°, so enthalte es nur 4 Atome. Endlich giebt Kühn an, dass eine concentrirte und mit Schwefelsäure versetzte Auflösung dieses Salzes beim Abdampfen in der Wärme ein körniges Salz absetze, welches nur 1 Atom Wasser enthalte. Demnach gäbe es also Verbindungen mit 1 bis 7 Atomen Wasser; allein nur die mit 4 und mit 7 Atomen halte ich für völlig sicher. Der am gewöhnlichsten vorkommende Wassergehalt ist der mit 4 Atomen. Diese Krystalle verwittern schwach in trockner Luft und zerfallen in der Wärme zu einem weissen Pulver. — Das schwefelsaure Manganoxydul ist in Wasser sehr leicht löslich. Das wasserfreie Salz braucht bei + 15° kaum mehr als 2 Theile Wasser zur Auflösung. Bei + 50° braucht es, nach Brandes, weniger als 1 Theil; wird aber die Lösung darüber hinaus erhitzt, so schlägt sich ein Theil des Salzes nieder, löst sich aber beim Abkühlen bis zu + 50° wieder auf. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst.

Schwefelsaures Kali-Manganoxydul, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Mn}\ddot{S}$, wird erhalten durch Vermischung beider Salze und Abdampfen zur Krystallisation. Die Krystalle sind farblos, ihre Form complicirt und enthalten 6 Atome Krystallwasser.

Schwefelsaures Ammoniak-Manganoxydul wird wie das vorhergehende erhalten, dem es dem Ansehen und der

Krystallform nach vollkommen gleicht. Es enthält 8 Atome Wasser.

Unterschwefelsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{S}$. Es wird erhalten, wenn man feingeriebenes Mangansuperoxyd erst durch Behandlung mit Salpetersäure von Oxydhydrat befreit, dann gut auswäscht und mit Wasser mischt, in welches ein Strom von schwefligsaurem Gas eingeleitet wird. Das Mangansuperoxyd oxydirt dabei doppelt so viel schweflige Säure, als nöthig war, um mit dem davon gebildeten Oxydul ein neutrales Salz zu geben, und es entsteht ein neutrales unterschwefelsaures Manganoxydul. Da das natürliche Superoxyd immer einen Antheil von Oxydhydrat enthält und dieses Schwefelsäure bildet, so erhält man, wenn dieses nicht vorher abgeschieden wird, immer einen Theil schwefelsaures Manganoxydul mit dem unterschwefelsauren Salze vermischt (siehe *unterschwefelsaure Baryterde*). Wenn die Auflösung abgedampft wird, bleibt eine deliquescente Salzmasse zurück.

Schwefligsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{S}$. Es entsteht, wenn man durch ein Gemenge von kohlensaurem Oxydul und Wasser schwefligsaures Gas leitet, bis die Kohlensäure verjagt ist. Das neugebildete Salz ist ein weisses, körniges, geschmackloses, im Wasser und Alkohol unauflösliches Pulver, welches in der Luft nicht verändert wird. In einem Ueberschuss von schwefliger Säure ist es auflöslich; es wird im Glühen zersetzt.

Unterschwefligsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{S}$, erhält man, wenn eine Auflösung von unterschwefligsaurer Kalkerde mit schwefelsaurem Manganoxydul niedergeschlagen wird. Im Wasser ist es auflöslich, aber übrigens nicht untersucht.

Salpetrigsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{N}$, ist ein zerfliessliches Salz.

Phosphorsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}^2\ddot{P}$, ist ein im Wasser schwer auflösliches, weisses Pulver, welches sich in geringer Menge in kohlensaurem Ammoniak auflöst, woraus es durch Kochen wieder niedergeschlagen wird. Kaustisches Kali zersetzt es im Kochen, wobei es, durch höhere Oxydation des Oxyduls schwarz wird. Wenn man dieses Salz bei Analysen erhält, so ist es nicht leicht zu erkennen, und wird

leicht mit phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Talkerde verwechselt.

Phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak, $\dot{Mn}^2\dddot{P} + \dot{N}H^3 + 14\dot{H}$, entsteht, nach Otto, wenn ein Manganoxydulsalz mit phosphorsaurem Natron, welches mit Ammoniak versetzt ist, vermischt wird. Es bildet im ersten Augenblick einen schleimigen Niederschlag, der bald schuppig krystallinisch wird, ganz so wie das entsprechende Talkerdesalz. Bisweilen wird er blass rosenroth.

Phosphorigsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}^2\ddot{P}$. Man erhält es, nach H. Rose, wenn man zu einer concentrirten Auflösung eines Manganoxydulsalzes eine ebenfalls concentrirte, vorher mit Ammoniak gesättigte Auflösung von Phosphorsuperchlorür mischt. Es bildet sich ein weisser, schwach röthlicher Niederschlag, der sich in dem Wasser, womit man ihn auswäscht, etwas auflöst. Er enthält 12 Proc. oder 2 Atome Wasser. Bei starkem Austrocknen verliert er die Hälfte dieses Wassers; erhitzt man ihn alsdann in einer Retorte, so verwandelt er sich unter lebhafter Feuererscheinung und Entwickelung eines Gemenges von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, in phosphorsaures Salz. Bei Auflösung des Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure, hinterlässt er ungefähr 0,03 eines schwarzen Körpers, der hauptsächlich aus Phosphor besteht.

Unterphosphorigsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\dot{P}$. Man bereitet es durch Kochen des Kalksalzes mit oxalsaurem Manganoxydul. Es ist in Wasser sehr löslich, und trocknet zu einer nicht krystallinischen Salzmasse ein.

Ueberchlorsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\dddot{Cl}$, ist nicht krystallisirbar, ist zerfliesslich und in wasserfreiem Alkohol löslich.

Kohlensaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{C}$. Es ist ein weisses, unauflösliches Pulver, welches, wie die kohlensauren alkalischen Erden, sich in kohlensäurehaltigem Wasser auflöst und in dieser Form in unseren Mineralwassern nicht selten angetroffen wird. Durch Kochen wird es zersetzt, wenn das Oxydul dabei Gelegenheit findet, sich zu oxydiren. Es kommt im Mineralreich, aber niemals rein, sondern mehr oder weniger mit kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Eisenoxydul, dessen Krystallform es hat, gemischt vor. Das natürliche

Salz enthält kein Wasser. Seine Anwesenheit in den Spatheisensteinen ist die Ursache, wesshalb sie ein stahlartiges Eisen geben.

Oxalsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{C}$, ist ein im Wasser sehr schwerlösliches Salz, das sich in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlägt, und nach dem Trocknen einen Stich in's Rothe zeigt.

Knallsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\dot{C}y$, trocknet zu einem Syrup ein, der nicht krystallisirt, sondern eine zähe Masse giebt, die sowohl durch Stoss als Erwärmung leicht explodirt.

Borsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{B}^2$, ist unauflöslich und schlägt sich in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, wenn man ein Manganoxydulsalz mit einer Auflösung von Borax vermischt. Enthält das Mangansalz Talkerde in einiger Menge, so entsteht kein Niederschlag, und wird das frisch gefällte borsaure Manganoxydul mit einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde vermischt, so wird es wieder aufgelöst.

Kieselsaures Manganoxydul ist in neutralem Zustande unbekannt, kommt aber im Mineralreich basisch vor. 1. *Zweifach - basisches*, $\dot{Mn}^3\ddot{Si}$, ist schwarz und wird von den Mineralogen *schwarzer Mangankiesel* genannt; man hat es bei Klapperud in Dalekarlien gefunden. Es enthält 3 Atome Wasser. Von Säuren wird es leicht aufgelöst. 2. *Halb - basisches*, $\dot{Mn}^3\ddot{Si}^2$, ist ebenfalls ein Mineral, welches selten krystallisirt, sondern gewöhnlich derb vorkommt. Es hat eine schöne Rosenfarbe, und das krystallisirte hat die Durchgänge des Pyroxens. Es wird auf nassem Wege nicht zersetzt und hat von den Mineralogen den Namen *rother Mangankiesel* bekommen.

Essigsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\bar{A}$, schiesst in Tafeln von amethystrother Farbe an, ist in der Luft unveränderlich, löst sich in $3\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser auf und ist auch in Alkohol auflöslich.

Weinsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\bar{T}$, ist ein weisses, im Wasser schwer auflösliches Pulver.

Weinsaures Kali - Manganoxydul, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Mn}\bar{T}$, wird durch Sättigen von zweifach - weinsaurem Kali mit kohlensaurem Manganoxydul erhalten. Auch wenn das saure Salz mit

mit Mangansuperoxyd digerirt wird, erhält man eine Manganauflösung; sie ist gefärbt, verliert aber ihre Farbe im Kochen. Das Doppelsalz wird weder von kaustischen noch kohlensauren Alkalien gefällt und giebt nach dem Abdampfen eine Salzmasse, die selten in regelmässigen Krystallen erhalten wird, und im Wasser sehr leicht auflöslich ist.

Aepfelsaures Manganoxydul bildet ein *neutrales*, $\dot{Mn}\bar{M}$, leicht auflösliches, nach dem Abdampfen gummiartiges Salz, und ein *saures*, im Wasser schwerer auflösliches, welches sich bei Versetzung des neutralen mit einem Ueberschuss von Säure, in Gestalt eines weissen Pulvers, absetzt, welches zu seiner Auflösung 41 Th. kaltes Wasser bedarf, und, aus einer kochendheiss gesättigten Auflösung in durchsichtigen, rosenrothen Krystallen anschiesst. Es schmilzt nicht im Feuer und bläht sich bei dem Zersetzen unbedeutend auf.

Bernsteinsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\bar{S}$, bildet regelmässige Krystalle, die farblos sind, aber in Masse einen Stich in's Rothe zeigen. Sie werden bei + 13° in 10 Th. Wasser aufgelöst, aber lösen sich nicht in Alkohol auf.

Ameisensaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\bar{F}$, giebt ein im Wasser auflösliches Salz, welches in röthlichen Tafeln anschiesst. Dieses Salz hat wenig Geschmack. Es verwittert in der Wärme und zerfällt zu Pulver. Zu seiner Auflösung bedarf es 15 Th. kaltes Wasser, und im Alkohol ist es unauflöslich.

Selenigsaures Manganoxydul. 1. *Neutrales*, $\dot{Mn}\ddot{Se}$, ist ein unauflösliches, weisses Pulver, welches, ähnlich dem kohlensauren Kalk, während des Trocknens ein Krystallmehl giebt. Es schmilzt leicht, ohne zersetzt zu werden, wenn es von der Luft nicht getroffen wird, da sonst das Oxydul sich mit mehr Sauerstoff verbindet und die Säure verfliegt. Dieses Salz hat das Eigenthümliche, dass das Glas, worin es geschmolzen wird, sich mit einer Menge Blasen anfüllt, von welchen einige nach aussen, einige nach innen zerplatzen, und dieses bei einer Temperatur, wobei das übrige Glas noch nicht flüssig ist, und ohne dass es vom Mangansalze gefärbt wird. 2. *Zweifach*, $\dot{Mn}\ddot{Se}^2$, ist im Wasser leicht auflöslich und trocknet durch Abdampfen zu einer Salzmasse ein.

Tellursaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{Te}$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher, wenn er mit einem rosen-

farbenen Mangansalz gebildet ist, einen Stich in's Rosenrothe zeigt, sobald er sich angesammelt hat.

Tellurigsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{Te}$, eben so.

Arseniksaures Manganoxydul, $\dot{Mn}^2\ddot{As}$, ist weiss und unauflöslich. In überschüssiger Säure wird es aufgelöst; aber wenn man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Manganoxydul in kleinen Mengen versetzt, bis sie neutral geworden ist, so schlägt sich, nach Scheele, das arseniksaure Oxydulsalz als kleine, körnige Krystalle nieder, die im Glühen nicht verändert werden.

Arseniksaures Manganoxydul - Ammoniak, $\dot{Mn}^2\ddot{As} + \dot{N}H^3 + 12\dot{H}$. Nach Otto entsteht dieses Doppelsalz, wenn man zu einer warmen Auflösung von arseniksaurem Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak eine warme Auflösung von Manganchlorür mischt. Der Niederschlag ist anfangs schleimig, wird aber nachher körnig krystallinisch. Nach dem Trocknen ist es ein weisses krystallinisches Pulver mit einem Stich in's Rothe.

Chromsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{Cr}$, ist leicht auflöslich. Die Auflösung hat eine dunkle, kastanienbraune Farbe, und einen scharfen, nachher metallischen Geschmack. Es lässt sich nicht krystallisiren. Unter fortgesetztem Abdampfen wird es allmählig zersetzt, setzt Oxyd ab, und es bleibt ein saures Salz zurück.

Vanadinsaures Manganoxydul. 1. *Neutrales*, $\dot{Mn}\ddot{V}$. Dieses Salz stellt man, gleich einigen anderen auflöslichen Metallsalzen, auf die Weise dar, dass man das Chlorür in Wasser auflöst, vanadinsaures Kali zumischt, so dass aber ein Ueberschuss von ersterem bleibt, und das Gemisch durch Alkohol fällt. Der Niederschlag ist gewöhnlich ein ockergelbes Pulver, welches man mit Alkohol wäscht, alsdann in Wasser löst und durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren lässt. Das vanadinsaure Manganoxydul bildet auf diese Weise kleine Krystalle von einer so dunkelbraunen Farbe, dass sie schwarz aussehen. Ihre Auflösung ist gelb. In kaltem Wasser ist dieses Salz nicht sehr auflöslich. — 2. *Zweifach*, $\dot{Mn}\ddot{V}^2$, durch Alkohol gefällt, gleicht im Ansehen dem neutralen; in Wasser ist es schwer löslich; die Auflösung ist gelb und setzt beim

Verdunsten kleine rothe Krystallkörner ab, die auch bei freiwilligem Verdunsten nicht grösser werden.

Molybdänsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{Mo}$, fällt als ein weisses, im Wasser etwas auflösliches Pulver nieder.

Wolframsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{W}$, ist ein unauflösliches, weisses Pulver.

Antimonsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{Sb}$, ist in Wasser schwer auflöslich. Wenn es durch doppelte Zersetzung bereitet wird, löst sich der zuerst gebildete Niederschlag auf. Es ist schneeweiss und in der Luft unveränderlich. Im Glühen wird es grau, aber in höherer Hitze weiss, ohne zu verglimmen. Es ist jedoch dabei in Säuren, die jetzt das Oxydul nicht mehr ausziehen, unauflöslich geworden.

2. Manganoxydsalze.

Schwefelsaures Manganoxyd, $\ddot{Mn}\ddot{S}^3$, erhält man, wenn schwarzes Manganoxyd, zum feinsten Pulver gerieben, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und in der Kälte digerirt wird. Man bekommt eine violblaue Flüssigkeit, die bei der Verdünnung mit Wasser carmoisinroth, und bei Zusatz von mehr Wasser blutroth wird. Bei gelindem Abdampfen wird sie nicht verändert, aber im Kochen verliert sich der grösste Theil vom Sauerstoff des Oxyds, und die Auflösung wird farblos. Alkohol reducirt bei gelinder Wärme das Salz zum Oxydulsalze. Das Oxydsalz kann nicht neutralisirt werden, und man kann es nicht zum Krystallisiren bringen. Kaustische Alkalien schlagen es mit dunkelbrauner Farbe nieder. Digerirt man das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man auch das Oxydsalz, aber die Säure löst dann eine geringere Quantität Oxyd auf. Kocht man das Superoxyd mit Schwefelsäure, so löst es sich unter starker Entwickelung von Sauerstoffgas auf, und man bekommt eine blassrothe Auflösung, die Oxyd und Oxydul enthält.

Schwefelsaures Kali - Manganoxyd (Mangan - Alaun), $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{Mn}\ddot{S}^3$. Dieses Doppelsalz wird, nach **Mitscherlich**, erhalten, wenn eine Auflösung des vorhergehenden Salzes mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt, und bei gelinder Wärme zur dünnen Syrups - Consistenz abgedampft wird. Bei dem langsamen Erkalten schiesst es in

dunkelvioletten octaëdrischen Krystallen an. In der Zusammensetzung ist es auf die Art mit Alaun analog, dass, wenn das Mangan mit der Quantität Aluminium vertauscht wird, die mit dem Sauerstoff des Oxyds zur Bildung von Thonerde erforderlich ist, Alaun entsteht. Bei dem Auflösen im Wasser wird dieses Salz wieder zersetzt, und nach dem Abdampfen der Auflösung schiesst das Kalisalz für sich an. Zur Bildung dieses Doppelsalzes ist also ein grosser Ueberschuss von Manganoxydsalz in der Auflösung nothwendig.

Von den übrigen Manganoxydsalzen ist kein einziges ordentlich bekannt. Die Ursache davon ist, dass das Manganoxyd noch nicht lange bekannt gewesen ist, und dass seine Existenz selbst von ausgezeichneten Chemikern bestritten wurde. Man hat daher selten versucht, unmittelbar Salze von diesem Oxyde hervorzubringen, sondern entweder mit Manganoxyd-Oxydul, welches sich in Manganoxydul und Superoxydhydrat zersetzt, oder mit Mangansuperoxyd, das sich nicht eher auflöst, als bei einer Temperatur, wobei sich Sauerstoffgas daraus entwickelt, und wobei das Oxyd zu gleicher Zeit leicht zersetzt wird. So sind z. B. alle Versuche mit Pflanzensäuren mit dem Superoxyde vorgenommen, und sie haben gezeigt, dass, nachdem durch Zersetzung einer Portion Säure, wirklich ein gefärbtes Salz entstanden war, das ein Oxydsalz zu sein schien, die Säure in diesem durch fortgesetzte Digestion mit dem Ueberschuss vom Superoxyde bald vollkommen zerstört worden ist.

C. Schwefelsalze von Mangan.

Es ist nicht bekannt, ob Mangan mit Schwefel mehr als eine Basis bildet; in ihrer Zusammensetzung ist diese mit dem Oxydul proportional. Ihre Salze sind meist im Wasser löslich und bilden mehrere Sättigungsgrade. Die basischen oxydiren sich leicht bei dem Trocknen und verwandeln sich in ein Gemenge von Oxyd mit neutralem Schwefelsalz.

Mangan-Sulfocarbonat, $\dot{Mn}\ddot{C}$, bildet anfangs eine dunkelbraune, durchscheinende Flüssigkeit, aus der sich nachher das Salz als ein blass brandgelbes Pulver absetzt. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb. Der Niederschlag löst sich bei dem Waschen mit gelber Farbe auf. Auf dem Filter wird es nicht schwarz, und giebt nach dem Trocknen eine etwas

dunklere Masse, die in der Destillation kohlensaures Gas und Schwefel giebt und grünes Schwefelmangan zurücklässt, das sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Rückstand von Kohle auflöst.

Mangan-Sulfarseniat, $\dot{Mn}^2\dddot{As}$. Es ist in einigem Grade im Wasser auflöslich, sowohl als neutrales, als auch als halbbasisches Salz. Mangansalze werden nicht von Sulfarseniaten gefällt, und wenn kohlensaures Manganoxydul mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Arseniksulfid gekocht wird, so wird letzteres, bei anhaltendem Kochen, unter Entwickelung von kohlensaurem Gas, aufgelöst. Am besten erhält man jedoch dieses Salz durch Digestion von frisch gefälltem und noch nassem Schwefelmangan mit Arseniksulfid und Wasser. Ein Theil löst sich in der Flüssigkeit auf; das meiste aber bleibt unaufgelöst, in Gestalt eines gelben Pulvers, das sich bei dem Uebergiessen mit noch mehr Wasser auflöst. Bei dem Abdampfen der Auflösung fällt zuerst Schwefel nieder und hierauf setzt sich eine citronengelbe Masse ab, die sich nicht wieder vollkommen im Wasser auflöst, weil sie von der Luft zersetzt worden ist. Die wässrige Auflösung lässt mit Säuren viel Arseniksulfid fallen und entwickelt Schwefelwasserstoff, wenn das Salz aus Schwefelmangan bereitet wurde. War es aber aus kohlensaurem Manganoxydul bereitet, so wird es ohne letztere Entwickelung gefällt. Wird das gelbe, pulverförmige Salz, welches durch Digestion von Schwefelmangan mit Arseniksulfid erhalten wird, mit starkem kaustischen Ammoniak übergossen, so wird es zerlegt, und das Ammoniak zieht Sulfid aus und hinterlässt ein, völlig wie Schwefelmangan aussehendes, ziegelrothes Pulver, von welchem es sich aber dadurch unterscheidet, dass es nicht von der Luft zersetzt wird, und ausgewaschen und getrocknet werden kann, während dagegen Schwefelmangan sogleich braun zu werden anfängt. Nach dem Trocknen hat es eine blass ziegelrothe Farbe. Es ist *halb-basisches* Salz, $\dot{Mn}^3\ddddot{As}$. Dieses Salz fährt zu brennen fort, wenn es an einem Punkte angezündet wurde, und bei dem Erhitzen in Masse verbrennt es mit Lebhaftigkeit.

Mangan-Sulfarsenit, $\dot{Mn}^2\dddot{As}$, bildet einen pomeranzengelben Niederschlag, der bei dem Trocknen dunkelt, nach dem Reiben aber eine schöne dunkelgelbe Farbe giebt. In

der Destillation giebt es arseniges Sulfid und hinterlässt eine gelbgrüne Materie, die sich nicht weiter zersetzt. Sie ist pulverig und ganz unschmelzbar. Chlorwasserstoffsäure löst daraus Mangan mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf und scheidet Sulfid ab. Es ist ein basisches, wasserfreies Salz.

Mangan-Hyposulfarsenit, $\dot{Mn}\dot{A}s$, ist ein dunkelrother Niederschlag.

Mangan-Sulfomolybdat, $\dot{Mn}\dddot{Mo}$, ist im Wasser auflöslich, und wird durch Digestion von Schwefelmangan mit Wasser und Molybdänsulfid erhalten. Man darf letzteres nicht im Ueberschuss zusetzen, weil sich sonst mit diesem Ueberschuss eine unauflösliche Verbindung bildet. Die Auflösung ist braungelb und trocknet zu einem durchsichtigen, nicht krystallinischen Firniss ein. Seine Auflösung wird von Ammoniak gefällt, welches ein basisches Salz in Gestalt eines dunkelrothen Pulvers abscheidet, das bei dem Trocknen dunkler wird und in's Braune zieht. Wird Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, so wird das gefällte Salz bis zu einem gewissen Grade zersetzt und wird dann bei dem Trocknen, durch Oxydation, schwarz. Mangansalze werden demnach nicht eher von neutralen Sulfomolybdaten gefällt, als bis Alkali zugesetzt wird, wo sich dann das rothe basische Salz bildet, dessen Farbe von dem geringsten Eisengehalt braun wird.

Mangan-Hypersulfomolybdat, $\dot{Mn}\ddddot{Mo}$, wird als ein rothes Pulver niedergeschlagen.

Mangan-Sulfowolframiat, $\dot{Mn}\dddot{W}$, ist im Wasser mit gelber Farbe löslich.

XVI. Salze von Eisen.

Eisenoxydulsalze.

Sie zeichnen sich durch eine bläuliche, etwas in's Grüne ziehende Farbe, und durch einen eigenen, süssen, hintennach zusammenziehenden Geschmack aus. Die meisten sind in Wasser löslich. Bei abgehaltenem Luftzutritt wird ihre Auflösung von Galläpfeltinktur nicht verändert; von Kaliumeisencyanür wird sie mit weisser, von Kaliumeisencyanid mit dunkelblauer Farbe gefällt. An der Luft trüben sie sich, setzen

einen gelben Ocher ab, der ein basisches Oxydsalz ist, und nehmen dabei eine grasgrüne oder gelbe Farbe an, indem sie in Doppelsalze übergehen, die Oxydul und Oxyd zur Basis haben. — Die Auflösungen der Eisenoxydulsalze absorbiren das Stickoxydgas und nehmen dadurch eine dunkelbraune oder schwarze Farbe an. Nach Peligot absorbiren sie dabei auf 2 Atome Salz 1 einfaches Atom Stickoxydgas, dessen Sauerstoff halb so gross ist wie der des Oxyduls, welches Verhältniss nicht durch Ueberschuss an Säure geändert wird. Im Kochen zersetzt sich diese Auflösung, das meiste Gas entweicht unverändert, nur ein geringer Theil wird vom Eisenoxydul zu Stickgas reducirt. Unter der Luftpumpe geht das Gas ganz unzersetzt weg. Es wird auch von festen Verbindungen gebunden, verträgt aber nicht das Abdampfen, indem es mit den Wasserdämpfen entweicht.

Eisenoxydsalze.

Sie sind gelb oder roth, und haben einen herben, zusammenziehenden, wenig süssen Geschmack. Viele sind in Wasser unlöslich, und einige haben grosse Neigung, basische Salze zu bilden, so dass sie von Alkalien nicht völlig zersetzt werden. Von Kaliumeisencyanid werden sie nicht getrübt, von Kaliumeisencyanür aber mit einer schönen dunkelblauen Farbe niedergeschlagen. Von Galläpfeltinktur werden sie mit schwarzer Farbe gefällt. Im neutralen Zustand haben Auflösungen dieser Salze eine tiefe, rothbraune Farbe, die bei einem Ueberschuss von Säure verschwindet und hellgelb wird. Von Alkalien werden sie vollständig und mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Durch Kochen mit vielem Wasser werden die meisten neutralen Eisenoxydsalze zersetzt, indem sich ein basisches Salz niederschlägt und die Flüssigkeit einen bedeutenden Ueberschuss an Säure bekommt.

A. Haloïdsalze von Eisen.

Chloreisen. 1. *Eisenchlorür*, Fe-Cl (salzsaures Eisenoxydul). Im wasserfreien Zustande erhält man es, wenn man über zusammengewickelten Eisendrath, bei etwas erhöhter Temperatur und bei Ausschluss der Luft, Chlorwasserstoffsäuregas leitet. Es entweicht Wasserstoffgas und das Eisen bedeckt sich mit kleinen, weissen cubischen Krystallen von

Chlorür, welches sich bei starker Glühhitze nach kälteren Theilen des Apparats sublimiren lässt. Durch Zutritt der Luft wird es zersetzt, indem sich Eisenoxyd und Eisenchlorid bilden, welches letztere roth und viel flüchtiger als das Chlorür ist. — Auf nassem Wege erhält man dieses Chlorür, wenn man Eisen in Chlorwasserstoffsäure auflöst, wobei sich mit Heftigkeit Wasserstoffgas entwickelt. Es entsteht eine blass blaugrüne Auflösung, die, wenn sie gesättigt ist, beim Erkalten Krystalle von vollkommen gleicher Farbe wie die des Eisenvitriols absetzt; diese Krystalle enthalten 36,6 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser. Beim Erhitzen schmilzt dieses Salz in seinem Krystallwasser, welches bei Ausschluss der Luft durch Wärme ausgetrieben werden kann, indem alsdann eine weisse Salzmasse zurückbleibt; hat aber hierbei die Luft Zutritt, so bildet sich Eisenchlorid, welches mit dem Wasser entweicht, und die zurückbleibende Masse enthält ein basisches Salz, welches schmelzbar ist und eine dunkelgrüne, blättrig krystallinische Masse bildet. Dieses Salz wird von Wasser zersetzt, welches das Chlorür mit Hinterlassung von Eisenoxydul auflöst, das sich sehr rasch zuerst zu grünem und dann zu gelbem Hydrat höher oxydirt. — Das Eisenchlorür ist in Wasser leicht löslich; das wasserfreie bindet dasselbe mit Wärmeentwickelung. Auch in Alkohol ist es löslich. Seine Auflösungen nehmen allmählig Sauerstoff aus der Luft auf, lassen ein rostgelbes, basisches Eisenchloridsalz fallen, werden nach und nach dunkelgelb und enthalten dann eine Verbindung von Chlorid und Chlorür. Dieses Salz wird in der Heilkunde angewendet.

Eisenchlorür mit Stickoxyd, $2Fe\dot{C}l + \dot{N}$, bildet in aufgelöster Form ein fast schwarzes Liquidum, welches auf 100 Th. Chlorür 10,7 Th. Stickoxyd aufgenommen hat. Man hat nicht versucht, diese Verbindung in fester Form hervorzubringen, wiewohl es wahrscheinlich ist, dass das krystallisirte Salz das Gas absorbiren werde.

Kalium-Eisenchlorür, $K\dot{C}l + Fe\dot{C}l$, erhält man, wenn man die concentrirten warmen Lösungen beider Salze mit einander vermischt und erkalten lässt oder bei gelinder Wärme noch mehr concentrirt. Das Salz bildet blass blaugrüne Krystalle, die Wasser enthalten.

Ammonium-Eisenchlorür, $NH^4Cl + FeCl$, erhält man eben so. Es bildet sich auch unter Wasserstoffgas-Entwickelung, wenn man Eisenspäne mit einer concentrirten Lösung von Salmiak kocht, wobei mit den Wasserdämpfen Ammoniak weggeht. Das Salz gleicht vollkommen dem Kaliumsalz.

Eisenchlorür-Ammoniak. Wasserfreies Eisenchlorür absorbirt Ammoniakgas, schwillt dabei auf und zerfällt zu einem weissen Pulver. Durch Wärme kann das Ammoniak wieder ausgetrieben werden. In der Luft absorbirt die Verbindung Sauerstoff und Wasser und verwandelt sich in ein Gemenge von basischem Eisenchlorid mit dem obigen Chlorür-Doppelsalz.

2. *Eisenchlorid*, $FeCl^3$ (salzsaures Eisenoxyd). Auf trocknem Wege, im wasserfreien Zustande erhält man diese Verbindung, wenn Chlorgas über gelinde erhitztes Eisen geleitet wird, wobei sich ein dunkelrothes, sehr flüchtiges Salz sublimirt. Auf dem nassen Wege bekommt man dieses Salz, wenn Eisenoxyd durch Digestion in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, oder wenn das Oxydulsalz mit halb so viel Chlorwasserstoffsäure, als es vorher enthielt, versetzt, zum Sieden gebracht und mit Salpetersäure in kleinen Portionen gemischt wird, so lange sich etwas Stickoxydgas entwickelt. Zur Consistenz von Syrup abgedampft, giebt es bei der Abkühlung schöne rothe Krystalle, die mit der grössten Leichtigkeit aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. In Destillationsgefässen bis zum Glühen erhitzt, giebt dieses Salz zuerst flüssige Chlorwasserstoffsäure, die etwas Eisenchlorid enthält; dann sublimirt sich ein rothes Salz, welches neutrales, wasserfreies Eisenchlorid ist, und es bleibt ein basisches Chlorid in breiten, braunen, glänzenden Blättern in der Retorte zurück. Mit Wasserdämpfen zersetzen sich die Dämpfe des Eisenchlorids in Chlorwasserstoffsäuregas und in Eisenoxyd, welches sich krystallisirt absetzt (Vergl. Th. III. pag. 431). — Eisenchlorid wird sowohl in Alkohol als in Aether aufgelöst. Schüttelt man ein Gemisch von Aether mit einer concentrirten Auflösung dieses Salzes im Wasser, so nimmt der Aether einen Theil des Eisensalzes auf und wird goldgelb. Am Sonnenlicht verliert es seine Farbe, nimmt sie aber nachher im Schatten wieder an. Diese Auflösung wird in den Officinen, wenn sie zugleich Alkohol enthält, Bestuscheff's

Nerventinktur genannt. — *Basisches Eisenchlorid* wird niedergeschlagen, wenn eine Auflösung des Chlorürs an der Luft gelassen wird. Es ist ein rostgelbes Pulver, welches nach dem Trocknen vollkommen wie Eisenoxydhydrat aussieht. Seine Zusammensetzung ist nicht untersucht. Man erhält eine lösliche basische Verbindung, wenn eine Lösung von Eisenchlorid so lange mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat vermischt wird, als sich dieses noch auflöst. Man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, die in concentrirtem Zustande nicht durchsichtig ist, die aber weder durch Verdünnung noch durch Kochen, wohl aber durch Salze, die man darin auflöst, ja selbst durch ein wenig hineingetropfter Chlorwasserstoffsäure gefällt wird. Durch Eintrocknen wird dieses Salz unlöslich. Nach Phillips soll es eine Verbindung von 1 At. Eisenchlorid mit 4 At. Eisenoxyd sein, $\dot{Fe}\ddot{C}l^3 + 4\dot{Fe}$. Allein da man Eisenoxyd aus seinen Auflösungen nicht fällen kann, ohne dass es einen Antheil der Säure mitnimmt, wenn das Fällungsmittel unzureichend war, oder einen Antheil des Fällungsmittels, wenn man dieses im Ueberschuss zusetzt, so konnte die von Phillips analysirte gesättigte Lösung nicht von einer Chlorverbindung des angewandten Fällungsmittels frei sein. Bei sehr hoher Temperatur zersetzt sich das basische Eisenchlorid, in der Art, dass sich neutrales Chlorid verflüchtigt und Eisenoxyd zurückbleibt.

Ammonium-Eisenchlorid. Man erhält es, wenn eine Auflösung von Eisenchlorid mit einer Auflösung von Salmiak gemischt und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Es schiesst in schönen, rubinrothen, cubischen Krystallen an; sie enthalten, ihrer hohen Farbe ungeachtet, kaum 2 Proc. Eisenchlorid, und bei wiederholtem Auflösen und Umkrystallisiren geben sie reinen Salmiak, und der geringe Eisengehalt bleibt in der Auflösung zurück. Dieses Salz scheint also weniger ein Doppelsalz, als eine gleichzeitige Krystallisation zweier Salze zu sein, weil sein Eisengehalt nach dem grösseren oder geringeren Gehalt der Mutterlauge an Eisenchlorid sich stets verändert. — In den Officinen bereitet man ein gelbes Salz aus Salmiak mit Eisenfeilspänen, die man erst anfeuchtet, einige Tage der Einwirkung der Luft aussetzt und dann getrocknet in einem gläsernen Kolben sublimirt. Dieses Salz enthält grösstentheils ein Doppelsalz von Eisen-

chlorür, zugleich aber auch eine Portion Eisenchlorid, von dem es die gelbe Farbe hat. Man nennt es *Sal ammoniacum martiale.* Nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe werden die Auflösungen gemischt und unter stetem Umrühren eingetrocknet.

Wasserfreies Eisenchlorid absorbirt das Ammoniakgas und verwandelt sich damit in eine rothe Masse, die sich ohne Fällung in Wasser löst. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, es sublimirt sich ein neutrales Doppelsalz und es bleibt Eisenchlorür zurück. Diese Verbindung enthält, nach H. Rose, 9,66 Proc. Ammoniak, $Fe\dot{C}l^3 + NH^3$.

Mit Phosphorwasserstoffgas verbindet sich das Eisenchlorid nicht, sondern sie zersetzen sich gegenseitig in Phosphoreisen, FeP, und Chlorwasserstoffsäure.

Bromeisen. 1. *Eisenbromür*, $Fe\dot{B}r$. Es entsteht durch Behandeln von überschüssigem Eisen mit Brom, sowohl auf nassem als auf trocknem Wege. Das wasserfreie Salz ist hellgelb, sehr schmelzbar und nach dem Erstarren blättrig krystallinisch. In Wasser ist es mit wenig bemerkbar grüner Farbe löslich; aus der heissen concentrirten Lösung schiesst es beim Erkalten in grünlichen Krystallen an, die Wasser enthalten. An der Luft verhält sich die Auflösung wie die des Chlorürs.

2. *Eisenbromid*, $Fe\dot{B}r^3$. Es wird gebildet, wenn man über erhitztes Eisen Dämpfe von Brom leitet. Das Salz sublimirt sich in dunkelrothen Krystallen, die sich mit rother Farbe in Wasser lösen. Dieselbe Auflösung entsteht durch Behandeln von Eisen mit überschüssigem Brom auf nassem Wege. Durch Fällung derselben mit einer unzureichenden Menge Ammoniaks scheidet sich ein basisches Bromid ab. Das Bromid ist sowohl in Alkohol als Aether löslich.

Jodeisen. 1. *Eisenjodür*, $\dot{I}Fe$. Es ist in Wasser leicht löslich; die Auflösung hat eine schwach grüne Farbe und giebt nach dem Abdampfen ein Salz, welches dem Chlorür völlig gleicht.

2. *Eisenjodid*, $Fe\dot{I}^3$. Es löst sich mit gelbrother Farbe im Wasser auf, bildet unter gleichen Umständen, wie das Eisenchlorid, ein basisches Salz, welches bei dem Destilliren Wasser und Jod giebt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wird vom Magnet etwas angezogen.

Fluoreisen. 1. *Eisenfluorür*, FeF. Es wird am besten durch Auflösung von Eisen in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Das Salz schiesst allmählig, in dem Grade, als sich die Säure sättigt, in kleinen, weissen Krystallen an, die an der Luft blassgelb werden und rechtwinklige, vierseitige Tafeln zu sein scheinen. Es löst sich sehr schwer im Wasser auf, etwas leichter, wenn das Wasser freie Säure enthält. Das Salz enthält Krystallwasser und wird im Glühen zersetzt, wenn es schnell erhitzt wird. Befreit man es zuvor vom Wasser, so zersetzt es sich nicht mehr.

Kalium-Eisenfluorür, KF + FeF, bildet ein im Wasser auflösliches Salz, das bei dem Abdampfen in körnigen Krystallen anschiesst, die einen kaum merklichen Stich in's Grüne haben.

2. *Eisenfluorid*, FeF^3, wird durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Selbst die gesättigte Auflösung ist farblos. Abgedampft giebt sie ein blass fleischrothes, krystallinisches Salz, von süssem, zusammenziehendem Geschmack. Es löst sich langsam, aber vollkommen im Wasser auf, und die Auflösung nimmt nicht die Abänderungen von Roth durch, in kleinen Portionen, zugesetztes Ammoniak an, wie es mit den Eisenoxydsalzen und dem Eisenchlorid der Fall ist. Ammoniak zersetzt dieses Salz und bewirkt einen gelben Niederschlag, welcher *basisches Eisenfluorid* ist, worin das Fluorid nicht durch überschüssiges Ammoniak zersetzt wird. Nach dem Trocknen wird es rostgelb und pulverförmig.

Kalium-Eisenfluorid bildet zwei Doppelsalze, von welchen das eine erhalten wird, wenn man das Eisenfluorid in Fluorkalium, und das andere, wenn Fluorkalium in die Auflösung des Eisenfluorids getropft wird. Beide sind farblos und krystallinisch, und in einem gewissen Grade im Wasser auflöslich, so dass sie bei der Fällung aus kochendheissen Auflösungen bei dem Erkalten der Flüssigkeit kleine Krystalle bilden. Das Salz, welches sich bei einem Ueberschuss von Fluorkalium in der Flüssigkeit bildet, besteht aus 3 Atomen von diesem und aus 1 At. Eisenfluorid, $3KF + FeF^3$; herrscht aber das Fluorid vor, so besteht es aus 2 At. Fluorkalium und 1 At. Eisenfluorid, $2KF + FeF^3$.

Kieselfluoreisen. 1. *Kieseleisenfluorür*, $3FeF + 2SiF^3$. Es entsteht durch Auflösung von Eisenfeilspänen in Kieselfluorwasserstoffsäure und durch Abdampfung bei gewöhnlicher Temperatur auf einem flachen Gefässe aus Eisen. Das Salz ist im Wasser so leicht auflöslich und sein Krystallisations-Punkt liegt so nahe dem völligen Eintrocknen, dass man nur schwierig Krystalle davon erhält, wenn man nicht grössere Massen davon hat. Es schiesst dann in blaugrünen, regelmässigen, sechsseitigen Prismen an, die durch nochmalige Auflösung und Krystallisation regelmässiger und von Farbe blasser erhalten werden.

2. *Kiesel-Eisenfluorid*, $FeF^3 + 2SiF^3$, wird durch Sättigung von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Eisenoxydhydrat erhalten. Die Auflösung hat wenig Farbe, und giebt nach dem Abdampfen eine gelbliche Gelée, die nach dem völligen Eintrocknen eine halb durchsichtige, in's Fleischrothe ziehende gummiartige Masse giebt. Sie löst sich ohne Rückstand im Wasser wieder auf.

Titan-Eisenfluorid bildet bei dem Vermischen der Salze eine gelbe Auflösung, die bei dem Verdampfen einen gelben Syrup und zuletzt eine blassgelbe, krystallinische Salzmasse giebt, die sich bei der Auflösung im Wasser zersetzt.

Eisencyanür, Fe Cy. Man erhält es, nach Robiquet's Versuchen, rein, wenn so eben niedergeschlagenes und gewaschenes Berlinerblau mit Wasser übergossen wird, welches man vorher mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt hat, und in einem zugepfropften Gefässe einige Tage stehen lässt. Der Schwefelwasserstoff verändert die blaue Farbe in Weiss, und es bilden sich nach und nach kleine, gelbe Krystalle, die, wenn sie an die Luft kommen, schnell blau werden. Ich habe jedoch bei diesem Versuche nur eine weisse Masse erhalten, und es fand sich in der Flüssigkeit aufgelöste Cyanwasserstoffsäure. Man erhält ebenfalls das Eisencyanür, wenn Cyaneisenammonium in Destillationsgefässen sehr gelinde erhitzt wird, so lange sich noch etwas Cyanammonium sublimirt, worauf das Cyaneisen als ein graugelbes Pulver zurückbleibt, welches, wenn die Luft nicht ganz ausgeschlossen war, grünlich ausfällt. Das auf diese Art erhaltene Cyaneisen kann aufbewahrt werden, ohne sich in Berlinerblau zu verwandeln. Dieses Cyaneisen, so wie die Cyanmetalle im Allgemeinen, ist so zu-

sammengesetzt, dass, wenn der Kohlenstoff und der Stickstoff zu Säuren oxydirt würden, letzterer allein mit dem Eisenoxydul ein neutrales Salz, und ersterer ein zweifach-kohlensaures Salz bilden würde.

Doppelsalze von Cyaneisen mit andern Cyanüren (eisenhaltige blausaure Salze). Es giebt davon zwei Klassen. In den Verbindungen der einen Klasse ist das Eisen mit einer solchen Quantität Cyan verbunden, dass, wenn man sich dieses auf Kosten von Wasser in Cyanwasserstoffsäure verwandelt denkt, der dabei frei werdende Sauerstoff gerade hinreicht, um das Eisen zu Oxydul zu oxydiren. In den Verbindungen der zweiten Klasse aber nimmt das Eisen $1\frac{1}{2}$mal so viel Cyan auf, und denkt man sich dieses auf Kosten von Wasser in Cyanwasserstoffsäure verwandelt, so reicht der Sauerstoff gerade hin, um mit dem Eisen Oxyd zu bilden.

A. *Doppelsalze mit Eisencyanür.* Diese Klasse ist sehr lange bekannt gewesen und viel studirt worden, ehe man die Verhältnisse, in welchen ihre Bestandtheile verbunden sind, ausfindig machen konnte. Das Eisencyanür hat die Eigenschaft mit den Cyanüren der meisten bekannten Körper, Verbindungen zu bilden, welche theils im Wasser auflöslich, theils unauflöslich sind.

Diese Klasse von Doppelcyanüren bietet einige allgemeine Eigenschaften dar, die ich anführen will, ehe ich ein jedes für sich erwähne. Sie besitzen eine solche Zusammensetzung, dass, wenn man sie sich als cyanwasserstoffsaure Sauerstoffsalze vorstellt, das Eisenoxydul immer halb so viel Sauerstoff als die andere Basis aufnimmt, und in dem Doppelcyanür nimmt das Eisen halb so viel Cyan als das andere Metall auf. Das heisst, 1 Atom Eisencyanür ist verbunden mit 2 Atomen der anderen Cyanverbindung, wenn diese ein Cyanür ist, welches 1 Doppelatom Cyan enthält; aber 3 Atome des ersteren sind mit 2 der letzteren verbunden, sobald diese 3 Doppelatome Cyan enthält, z. B. $2K\text{Cy} + \text{Fe Cy}$ Kalium-Eisencyanür, $2\text{Fe Cy}^3 + 3\text{Fe Cy}$ Berlinerblau. Diejenigen Doppelcyanüre, welche mit den Radikalen der Alkalien und der alkalischen Erden gebildet werden, sind im Wasser auflöslich, krystallisiren und verlieren an einem warmen Orte oder im luftleeren Raume ihr Wasser gänzlich. Diejenigen hingegen, welche von den Radikalen der eigentlichen Erden und den eigentlichen

Metallen gebildet werden, sind mehrentheils unauflöslich und geben ihr Wasser nicht völlig ab, ehe sie von der Hitze zersetzt werden. Diese würden also eher als jene für cyanwasserstoffsaure Salze angesehen werden können. Die erstgenannten dieser Doppelcyanüre werden durch Destillation nur langsam zersetzt, es entwickelt sich Stickgas, und das Eisencyanür wird mit Zurücklassung von Zweifach-Kohleneisen zersetzt, während das andere Cyanür unzersetzt bleibt. Die Doppelcyanüre mit den unedlen Metallen werden durch Destillation zersetzt, und geben Doppel-Carbureta der Metalle, wobei die vorher (bei dem Kohleneisen Bd. III. p. 451) erwähnte Feuererscheinung sich einstellt; und die durch edle Metalle gebildeten werden dabei so zersetzt, dass ihr Cyan unzersetzt entweicht und das edle Metall, mit Zweifach-Kohleneisen mechanisch gemengt, zurücklässt. In diesen Verbindungen wird das Cyaneisen weder von Alkalien, noch von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit einem Worte, die Anwesenheit des Eisens darin kann durch keine anderen Reagentien, als durch diejenigen, welche durch die Oxydation der Basen das Doppelcyanür zerstören, an den Tag gelegt werden. Die auflöslichen Doppelcyanüre werden von concentrirten Säuren, besonders in der Wärme, zersetzt; es schlägt sich Cyaneisen als ein weisses Pulver nieder, welches an der Luft blau wird, und es entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure. Die unauflöslichen dagegen widerstehen weit besser der zersetzenden Einwirkung der Säuren. Der grösste Theil dieser Doppelcyanüre wird ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und alle verbinden sich damit, auch wenn sie nicht davon aufgelöst werden, wobei sie ihre Farbe verlieren und zu einer kleisterähnlichen Masse aufschwellen. Die Auflösung ist farblos, und wenn sie an der freien Luft gelassen wird, so schiesst eine Verbindung des Cyanürs mit der Schwefelsäure an, in dem Maasse, als das Auflösungsmittel Feuchtigkeit anzieht. Man kann diese Verbindung isolirt erhalten, wenn die Masse auf einen Ziegelstein, welcher die anhängende Säure einsaugt, gelegt wird. Diese Verbindungen müssen betrachtet werden, als Verbindungen einer Sauerstoffsäure mit den Cyanüren, als Basen, in welchen Cyan die Stelle des Sauerstoffs bei den Metallen ersetzt, und sie sind bis jetzt die einzigen bekannten Beispiele der Art. Wenn diese Auflösungen in Schwefelsäure

mit mehr Wasser gemischt werden, so scheidet sich das Doppelcyanür ab, ohne Verbindung mit Schwefelsäure, und wird entweder zersetzt, falls es auflöslich ist, oder, wenn es unauflöslich ist, mit seiner ursprünglichen Farbe und seinen früheren Charakteren niedergeschlagen. Erhitzt man die Auflösung in Schwefelsäure, so wird sie zersetzt, die Basen verbinden sich im oxydirten Zustande mit der Schwefelsäure, es entwickelt sich kohlensaures Gas, schwefligsaures Gas und Stickgas, und die Säure enthält nachher sehr viel Ammoniak, welches sich aus dem Stickstoff des Cyans und dem Wasserstoff des Wassers gebildet hat. Wird die Hitze fortgesetzt, so zersetzt sich auch das Ammoniaksalz und man erhält schwefligsaures Gas und Stickgas.

Ich werde nun die merkwürdigsten dieser Doppelcyanüre beschreiben.

1. *Kalium - Eisencyanür* (Cyaneisenkalium, blausaures Eisenkali, Blutlaugensalz), $2K\text{Cy} + Fe\text{Cy}$. Diese Verbindung wird im Grossen bereitet und zwar auf folgende Weise: Thierische, stickstoffhaltige Substanzen, wie getrocknetes Blut, Horn, Klauen etc., oder auch die davon durch Calcination in bedeckten Gefässen erhaltene stickstoffhaltige Kohle, werden mit Pottasche gemengt und damit calcinirt. Die Masse, welche nun gebildetes Cyankalium enthält, wird hierauf mit Wasser ausgelaugt und die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, bis sich das in der Auflösung befindliche Cyankalium in Kaliumeisencyanür verwandelt hat, was man daran erkennt, dass das sich bildende Berlinerblau nicht wieder zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird alsdann zur Krystallisation abgedampft, und das zuerst sich ausscheidende schwefelsaure Kali abgeschieden; bei weiterer Concentration krystallisirt nachher das Doppelcyanür, welches aber durch wiederholte Krystallisation von dem ihm beigemengten schwefelsauren Kali gereinigt werden muss. — Im Kleinen kann man das Doppelcyanür erhalten, wenn feingeriebenes und reines Berlinerblau mit einer Auflösung von kaustischem oder von einfach - oder zweifach - kohlensaurem Kali gekocht wird. Das Berlinerblau, welches eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid ist, wird dann auf solche Art zersetzt, dass das Cyanid von dem Alkali zerlegt wird, auf dessen Kosten das Eisen

Eisen sich oxydirt, indem es sein Cyan dem Kalium abtritt, und mit dem so entstandenen Cyankalium verbindet sich das Eisencyanür. Man setzt während des Kochens feingeriebenes Berlinerblau in kleinen Portionen zu, bis das zuletzt zugeschüttete nach einigem Kochen nicht mehr verändert wird. Das Alkali ist dann gesättigt. Die Auflösung wird bei gelinder Wärme abgedampft, wobei das Kalium-Eisencyanür in grossen, rechtwinkligen Tafeln von reiner citronengelber Farbe anschiesst. Hat das Salz eine unreine Farbe, so kann man es, nach dem Verwittern in der Wärme, in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzen, wobei fremde färbende Materien zerstört werden. Enthält das Salz einen Ueberschuss von Alkali, so kann dieses mit destillirtem Essig gesättigt, und das Cyanür dann entweder sogleich, oder, nach vorhergegangenem Abdampfen, mit Alkohol ausgefällt werden. Der Niederschlag bildet hellgelbe, glänzende Schuppen. Dieses Salz ist gewöhnlich mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, welches mit essigsaurem Baryt abgeschieden werden muss, worauf das essigsaure Kali mit Alkohol ausgezogen wird. An einem lauwarmen Orte aufbewahrt, oder, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, im luftleeren Raume neben Schwefelsäure, verliert dieses Salz sein Krystallwasser, aber es behält seine Form und seinen Zusammenhang. Das Wasser macht 12,82 Proc. seines Gewichts oder 3 Atome aus, und ist gerade hinreichend, um die Metalle zu Eisenoxydul und Kali zu oxydiren, und das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln. Das Salz enthält 12,85 Proc. Eisen = 16,58 Eisenoxydul, 37,11 Proc. Kalium = 44,66 Kali, und 37,22 Proc. Cyan = 38,64 Cyanwasserstoffsäure. Bei einer Hitze, die das Glas schmelzt, fängt es an mit Entwickelung von Stickgas zersetzt zu werden, aber die Zersetzung geht schwer und langsam. Bei einer weit höheren Temperatur geht sie leichter vor sich, aber selbst wenn man es in offenem Feuer in einem Tiegel zu verbrennen sucht, ist es schwer, es in Kali und Eisenoxyd zu verwandeln, weil, sobald das Cyaneisen zerstört ist, das Cyankalium der Zerstörung lange widersteht. Mischt man eine Auflösung dieses Doppelcyanürs mit Quecksilberchlorid und digerirt das Gemenge, so verbindet sich das Kalium und das Eisen mit dem Chlor, und das Cyan mit dem Quecksilber. Digerirt man Kalium-Eisencyanür mit Quecksilberoxyd, so oxydiren sich die

Metalle auf dessen Kosten, die Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber und kaustisches Kali, und Eisenoxyd wird ausgeschieden. Dieses Salz wird in neueren Zeiten sehr viel in der Färberei gebraucht und kommt im Handel vor.

Wenn man in eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes eine Auflösung dieses Doppelcyanürs giesst, so bekommt man einen weissen Niederschlag, der im Allgemeinen als Eisencyanür angesehen worden ist, aber von welchem Proust gezeigt hat, dass er Kalium enthält, welches mit einem Ueberschuss von Säure nicht ausgeschieden werden kann. Dieser Niederschlag ist also ein Doppelcyanür, worin die Menge von Kalium gegen das Eisen weit geringer ist als im vorhergehenden, aber man hat damit noch keine quantitative Untersuchung angestellt. Lässt man diesen Niederschlag in Berührung mit der Luft stehen, so nimmt er Sauerstoff auf und wird blau, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuss des Doppelcyanürs enthielt, oder blaugrün, wenn das Eisensalz im Ueberschuss zugegen war. Er verwandelt sich dabei in Berlinerblau, und das darin enthaltene Kalium wird, in Verbindung mit einem geringeren Theile des Eisens, in Form des gewöhnlichen Doppelcyanürs in der Flüssigkeit aufgelöst.

Das Kalium-Eisencyanür verbindet sich mit verschiedenen anderen Doppelcyanüren von Eisen und anderen Radikalen zu wirklichen Tripelsalzen; sie enthalten 1 Atom von jedem Cyanür, müssen aber, vom Gesichtspunkte der elektrochemischen Theorie aus, als aus 1 Atom von jedem Doppelsalz zusammengesetzt betrachtet werden. Die bis jetzt bekannten sind mit den Doppelcyanüren der alkalischen Erden, Mangan, Zink, Silber, Kupfer und mit dem Eisencyanür-Cyanid oder dem Berlinerblau, welche alle an ihrem Orte angeführt werden.

2. *Natrium-Eisencyanür*, $2NaCy + FeCy$. Man bereitet dieses Salz auf gleiche Weise wie das vorhergehende, und was ich im Allgemeinen von diesem gesagt habe, gilt auch von jenem. Es krystallisirt in schmalen, vierseitigen Prismen mit diëdrischer Zuspitzung, ist gelb von Farbe und verwittert an der trockenen Luft, wobei es in ein weisses Pulver zerfällt. Dieses Salz löst sich in $4\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in weit weniger siedendheissem Wasser auf, und die Auflösung krystallisirt während des Abdampfens. Es enthält 39 Proc. oder 12 Atome Krystallwasser.

3. *Ammonium-Eisencyanür*, $2\dot{N}H^4\ddot{C}y + Fe\ddot{C}y$. Dieses Salz wird erhalten, wenn man reines Berlinerblau mit einem Ueberschuss von kaustischem Ammoniak digerirt, wobei das Cyanür jedoch nicht völlig zersetzt wird, sondern eine graubraune Masse zurücklässt, die durch Behandlung mit Säuren wieder Berlinerblau bildet. Die Auflösung wird dem freiwilligen Abdampfen überlassen, wobei sie allmählig in glänzenden, strohgelben Krystallen von einer regelmässigen octaëdrischen Form anschiesst. Man bekommt diese zuweilen von grüner Farbe, und zuweilen kann die Auflösung gar nicht zum Krystallisiren gebracht werden, welches dann von einem unreinen Berlinerblau herrührt, so wie ich es weiter unten erwähnen werde. Mir ist keine Methode bekannt, das Salz in diesem Falle so zu reinigen, dass es krystallisirt. Die sicherste Art, dieses Salz rein zu erhalten, ist, ein Bleisalz mit einer Auflösung von reinem Kalium-Eisencyanür niederzuschlagen und den gewaschenen Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak zu zerlegen. Um die Abdampfung zu umgehen, kann das Doppelcyanür mit Alkohol niedergeschlagen werden, worin dasselbe, so wie die übrigen, wenig oder gar nicht auflöslich ist. Wenn dieses Salz an der freien Luft abgedampft wird, so verfliegt allmählig Cyanammonium, und das Cyaneisen verwandelt sich auf Kosten der Luft in Berlinerblau, welches sich aus dem reinen Salze mit blauer, aber aus dem unreinen mit grüner Farbe niederschlägt. Wird dieses Salz in trockener Form lange aufbewahrt oder bis $+40^0$ an der Luft erhitzt, so geschieht damit dieselbe Veränderung, und es wird blau, aber im luftleeren Raume kann es ohne Veränderung abgedampft werden, weil das Cyaneisen dann nicht Gelegenheit bekommt, sich zu oxydiren. Dieses Salz enthält 1 Atom Wasser; es reicht gerade hin, um das Cyaneisen in cyanwasserstoffsaures Eisenoxydul zu verwandeln. Erhitzt man das Salz in Destillationsgefässen, so entweicht Cyanammonium und Wasser; das Cyaneisen bleibt zurück und wird, so wie ich es bei dem Kohleneisen angeführt habe, in einer höheren Temperatur zersetzt.

4. *Barium-Eisencyanür*, $2Ba\ddot{C}y + Fe\ddot{C}y$. Dieses Salz wird durch Digestion von Berlinerblau mit Baryterdehydrat erhalten. Die Flüssigkeit wird kochendheiss filtrirt und die ungelöste Masse noch mit Wasser ausgekocht, um die schwer-

lösliche Verbindung daraus auszuziehen. Beim Erkalten krystallisirt sie in kleinen rhomboïdalen Prismen von gelber Farbe. Nach Verdunstung der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Dieses Salz braucht zu seiner Auflösung 100 Th. kochendheisses und 1920 Th. kaltes Wasser. Einer Wärme von + 40° ausgesetzt, verwittert es und wird weiss, ohne zu zerfallen, wobei es 16,56 Proc. Wasser verliert, und dieser Verlust vermehrt sich nicht, wenn das Salz ziemlich stark erhitzt wird. Es hält dabei $1\frac{1}{2}$ Proc. Wasser zurück, welches erst bei dem Zerlegen des Salzes zum Vorschein kommt; der ganze Wassergehalt beträgt also 18 Proc. Die Menge Wasser, welche das Salz auf diese Art behält, wäre hinreichend, die Hälfte des Eisens in cyanwasserstoffsaures Eisenoxydul zu verwandeln, was also 1 Atom Wasser auf 2 At. Salz ausmacht. Der ganze Krystallwassergehalt auf 1 At. Doppelsalz beträgt 6 Atome. Auch dieses Salz ist in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Kalium-Eisencyanür mit Barium-Eisencyanür, $(2K\text{Cy} + Fe\text{Cy}) + (2Ba\text{Cy} + Fe\text{Cy}) + 6\dot{H}$, entsteht, wenn die concentrirten warmen Auflösungen beider Salze mit einander vermischt werden. Das beim Erkalten krystallisirende Salz wurde lange für das Bariumeisencyanür gehalten; seine wahre Zusammensetzung ist sowohl von Mosander als von Duflos entdeckt worden. Es bildet regelmässige, stark glänzende, citronengelbe Krystalle. Nach Mosander bedarf es 36,38 Th. Wasser von + 14° zur Auflösung; bei + 100° nur 11,85 Th. Sein Wassergehalt beträgt 11,19 Proc.

5. *Strontium-Eisencyanür*, $2Sr\text{Cy} + Fe\text{Cy}$. Es entsteht, wenn Berlinerblau mit Strontianerdehydrat behandelt wird. Die Verbindung ist in 4 Th. kaltem Wasser auflöslich, und schiesst unter freiwilliger Abdampfung in gelben Krystallen an. Sie ist übrigens nicht näher untersucht.

6. *Calcium-Eisencyanür*, $2Ca\text{Cy} + Fe\text{Cy}$, erhält man, wenn Berlinerblau mit Kalkerdehydrat und Wasser gekocht wird. Die Kalkerde zersetzt das Berlinerblau nicht völlig, sondern giebt ein hellgelbes Oxyd, welches, mit Säuren behandelt, sehr viel Berlinerblau giebt, und aus welchem ein Ueberschuss von Kalkerdehydrat kein Cyan mehr auszieht. Dieses Doppelcyanür ist im Wasser sehr leicht auflöslich. Zur Consistenz von dünnem Syrup abgedampft und darauf an

einem erwärmten Orte sich selbst überlassen, schiesst es in sehr grossen, blass citronengelben Krystallen an, welche die Form schiefer, vierseitiger Prismen haben. Bei + 40° verwittern diese Krystalle und behalten ihre Form, verlieren 39,61 Proc. Wasser, aber behalten dabei, so wie das Barium-Eisencyanür, 1 Atom Wasser auf 2 At. Salz. Der ganze Wassergehalt beträgt 41,33 Proc., was 12 Atome ausmacht. Die Ursache, warum dieser geringe Wassergehalt einiger Doppelcyanüre so stark zurückgehalten wird, ist schwer zu entdecken.

Kalium-Eisencyanür mit Calcium-Eisencyanür, (2K·Cy + Fe·Cy) + (2Ca·Cy + Fe·Cy), fällt nieder, wenn das Kaliumsalz zu einer concentrirten Lösung eines Calciumsalzes gemischt wird. Die Verbindung fährt ziemlich lange sich zu bilden fort. Sie ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches kein chemisch gebundenes Wasser enthält und 795 Th. Wasser von + 15°, aber nur 144,7 Th. von + 100°, zur Auflösung bedarf. Die Lösung in kochendem Wasser ist gelb und setzt beim Erkalten nichts ab; nach einiger Zeit wird sie grünlich und wird dann von oxalsaurem Ammoniak gefällt, was vorher nicht geschah. Auch durch langes Auswaschen wird das Salz zersetzt, es bilden sich Cyanidverbindungen und auf der Oberfläche wird es von Eisenoxyd röthlich. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird dieses Salz aufgelöst, aber bei Zusatz von concentrirter wieder gefällt. Aus der Lösung in dieser Säure fällt Kalihydrat Kalkerde. Wird Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. mit diesem Salz gesättigt, so erhält man, ohne die geringste Gasentwickelung, eine undurchsichtige dunkelbraune Auflösung, die beim Verdünnen schön rothbraun wird; kaustisches Ammoniak schlägt daraus nichts nieder, Kalium-Eisencyanür aber bildet sogleich einen blauen Niederschlag. Was eigentlich diese braune Auflösung sei, ist nicht untersucht.

7. *Magnesium-Eisencyanür*, 2Mg·Cy + Fe·Cy, erhält man durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Magnesia. Die Auflösung ist gelb, und giebt, nach Hagen, beim Abdampfen kleine tafelförmige, an der Luft zerfliessliche Krystalle.

Kalium-Eisencyanür mit Magnesium-Eisencyanür, (2K·Cy + Fe·Cy) + (2Mg·Cy + Fe·Cy), fällt nieder, wenn

concentrirte Lösungen vom Kaliumsalz und einem Magnesiumsalz mit einander vermischt werden. Es bildet sich allmählig ein weisser, körniger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein lockeres Pulver ist, welches bei + 15° 1575 Th., und bei + 100° 238 Th. Wasser zur Auflösung bedarf. Die Lösung in kochendheissem Wasser ist gelb, setzt beim Erkalten nichts ab und wird an der Luft bald grünlich. Beim Auswaschen wird das Salz von der Luft zersetzt, es bildet sich Cyanidsalz, und das Ungelöste röthet sich an der Oberfläche von Eisenoxyd. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Dieses Tripelsalz hängt in geringer Menge dem im Handel vorkommenden Blutlaugensalz hartnäckig an, welches davon durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden muss.

8. *Die Doppelcyanüre mit den Radikalen der eigentlichen Erden* sind wenig untersucht. Mit *Beryllium* bekommt man eine auflösliche Verbindung, wenn neutrale schwefelsaure Beryllerde mit einem Ueberschuss von Cyaneisenblei digerirt wird. Die Auflösung trocknet zu einem durchsichtigen Firniss ein, der bei angehender Zersetzung etwas blau wird. Wird derselbe Versuch mit schwefelsaurer *Thonerde* gemacht, so bekommt man eine unauflösliche Verbindung, und die Flüssigkeit enthält beinahe nichts als Wasser. Mit dem Cyaneisenkalium erhält man jedoch in Auflösungen von Thonerde keinen Niederschlag. Die Thonerde wird von Wasserstoffeisencyanür aufgelöst, aber die Auflösung wird während des Abdampfens meistens zersetzt. *Yttrium* wird von dem Kalium-Eisencyanür aus Chloryttrium, nicht aber aus essigsaurer Yttererde, mit weisser Farbe als Yttrium-Eisencyanür niedergeschlagen. Die *Zirconiumsalze* werden nicht durch Kalium-Eisencyanür gefällt. *Thorium-Eisencyanür* dagegen fällt aus neutralen Auflösungen als ein weisses schweres Pulver nieder, welches von Säuren aufgelöst wird.

9. *Kalium-Eisencyanür mit Mangan-Eisencyanür*, $(2\text{Ć}\text{Ky} + \text{Fe}\text{Ć}\text{y}) + (2\text{Mn}\text{Ć}\text{y} + \text{Fe}\text{Ć}\text{y})$, entsteht, wenn eine Auflösung eines Manganoxydulsalzes in aufgelöstes Kalium-Eisencyanür eingetropft wird. Es bildet einen grauweissen Niederschlag, der in Folge anfangender Zersetzung beim Auswaschen blau wird. Sobald beim Abfiltriren desselben die Salzlösung durchgelaufen ist, schlämmt sich der Niederschlag im Waschwasser auf, dieses läuft unklar durch und die Flüs-

sigkeit klärt sich nicht. Nach dem Trocknen ist die Verbindung blaugrau. Tropft man das Kalium-Eisencyanür in ein Manganoxydulsalz, so enthält der Niederschlag ebenfalls eine Portion von diesem Salz eingemengt, und in dem so gebildeten pfirsichblüthrothen Niederschlag fand Mosander bis 3 Proc. Kalium, so dass also das reine Mangan-Eisencyanür bis jetzt noch unbekannt ist.

Mit den übrigen Metallen giebt das Eisencyanür Doppelcyanüre, wovon im Allgemeinen nur die Farbe und die Auflöslichkeit im Wasser untersucht sind. Es bildet Doppelcyanüre nur mit den Metallen, deren Oxyde Salzbasen sind, selten mit denen, welche Säuren bilden, wenn sie kein basisches Oxyd haben, in welchem Falle die Zusammensetzung des Cyanürs diesem proportional ist. Es bildet desswegen auch keine Doppelcyanüre mit denjenigen, welche an der Gränze zwischen diesen stehen, z. B. Gold, Platin, Rhodium und Iridium. Man bekommt diese Doppelcyanüre auf die Art, dass das neutrale Metallsalz mit einer Auflösung von Kalium-Eisencyanür gemischt wird, wobei das Kalium sich oxydirt und das Metall reducirt, dessen Säure es aufnimmt, indem es sein Cyan dem Metall abgiebt. Die neue Verbindung ist im Wasser unauflöslich; einige lassen sich auch sogar in überschüssiger Säure nicht auflösen, andere dagegen werden von verdünnten Säuren aufgelöst. Von Alkali werden sie zersetzt, und das Metall wird im oxydirten Zustande abgeschieden, während das Cyan und das Eisen ausgezogen werden. Ihren Hauptcharakter, die Farbe, werde ich in folgende tabellarische Uebersicht stellen.

Silber — weiss, nimmt während des Trocknens einen leichten Stich in's Blaue an.

Quecksilber — weiss, wird nach wenigen Augenblicken in Cyaneisen, welches sich blau färbt, und in Cyanquecksilber, welches sich auflöst, zersetzt.

Kupfer — rothbraun, siehe Kupfersalze.

Wismuth — weiss.

Zinn — weiss.

Blei — weiss, mit einem Stich in's Gelbe.

Zink — weiss.

Nickel — weiss, sich in's Gelbgrüne ziehend.

Kobalt — grünlich, wird aber bald, selbst bei dem Ausschluss der Luft, grauroth *).

Mangan — weiss, aber nach einer Weile schön pfirsichblüthroth. Wird in Säuren aufgelöst.

Cerium — weiss, in Säuren auflöslich.

Uran — braunroth, dem Oxyd entsprechend.

Chrom — graugrün, in concentrirter Schwefelsäure unauflöslich.

Molybdän — dunkelbrauner, in Säuren unauflöslicher Niederschlag.

Tantal — tief brandgelber Niederschlag, der nach dem Trocknen dunkelbraun ist. Er bildet sich nur, wenn Chlortantal in fester Form mit Kalium-Eisencyanür übergossen wird, nicht aber, wenn Chlortantal zuvor befeuchtet oder aufgelöstes Fluortantal mit Kalium-Eisencyanür versetzt wird.

Noch habe ich zweier sehr merkwürdiger Verbindungen des Eisencyanürs zu erwähnen, nämlich der sogenannten *eisenhaltigen Blausäure* und des *Berlinerblaues.*

Wasserstoff-Eisencyanür (eisenhaltige Blausäure), $2H\text{Cy} + Fe\text{Cy}$. Die Verbindung wurde von Porret entdeckt, und von ihm *ferruretted chyazic acid* **) genannt. Er erhielt sie, theils wenn das Barium-Eisencyanür mit Schwefelsäure niedergeschlagen wurde, theils wenn er das Doppelcyanür von Kalium mit einer Auflösung von Weinsäure in Alkohol zersetzte, wobei sich Weinstein bildete, das Wasserstoff-Eisencyanür im Alkohol aufgelöst wurde, und nach dessen Abdampfung in gelblichen, cubischen Krystallen erhalten werden konnte. Man erhält es jedoch am besten aus dem Doppelcyanür von Blei, das, noch nass, mit Wasser gemischt wird, in das man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Der Schwefel verbindet sich mit dem Metall, der

*) Dieses scheint von einer Aufnahme von Wasser herzurühren und gleicht dem bei dem Zutritt des Wassers gewöhnlichen Uebergang der Kobaltsalze von Grün in Roth. Erhitzt giebt es Wasser und nimmt, ehe es zerlegt zu werden anfängt, eine grünliche Farbe wieder an.

**) Die Veranlassung dieses Namens nahm er von C, Hy, Az, welche die Anfangsbuchstaben der Bestandtheile der Säure ausmachen, aus denen er dann den Namen zusammensetzte.

Wasserstoff mit dem Cyan zu Cyanwasserstoff, der mit dem Cyaneisen in Verbindung tritt und im Wasser aufgelöst wird. Man nimmt den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff grösstentheils, aber nicht gänzlich, mit etwas Cyaneisenblei weg, worauf die Flüssigkeit schnell filtrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure zur Trockne abgedampft wird. Man bekommt eine weisse Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Wird diese mit wenigem lauwarmen, luftfreien Wasser übergossen, so wird sie darin unverändert aufgelöst, aber es bildet sich etwas Berlinerblau, wenn das Wasser Luft enthielt. Die Auflösung hat weder Farbe noch Geruch, wenn sie sich nicht im Zustande der Zersetzung befindet, hat einen reinen, angenehm sauren und nachher etwas zusammenziehenden Geschmack, und zeigt keine von den Charakteren der Cyanwasserstoffsäure. Sie röthet das Lackmuspapier, löst kohlensaure Salze mit Aufbrausen auf, bildet mit diesen Doppelcyanüre, und verhält sich in allem wie eine ziemlich starke, den Sauerstoffsäuren ähnliche Säure. Sie soll nicht giftig sein. Wird ihre Auflösung an einem erwärmten Orte dem freiwilligen Abdampfen überlassen, so schiesst sie in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen an, die Gruppen concentrischer Strahlen ausmachen, welche, dem Ansehen nach, aus vierseitigen Prismen zusammengesetzt sind. In ihrem krystallisirten Zustande scheint sie Krystallwasser zu enthalten, und sich dadurch von der weissen, im Wasser langsamer auflöslichen Masse, die nach dem Abdampfen im luftleeren Raume zurückbleibt, zu unterscheiden. Diese letztere giebt bei der trocknen Destillation erst wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, und dann ein Gemenge von Cyanammonium und kohlensaurem Ammoniak, welches verursacht, dass die letzten Tropfen von Cyanwasserstoffsäure endlich erstarren. Zweifach-Kohleneisen bleibt in der Retorte zurück. Wenn eine Auflösung dieses sauren Körpers der Luft lange ausgesetzt wird, so oxydirt sich ein Theil des Wasserstoffs und verwandelt das Cyaneisen in Berlinerblau, und die Cyanwasserstoffsäure dampft davon ab. Wird sie gekocht, so entweicht allmählig Cyanwasserstoffsäure, es schlägt sich Eisencyanür mit weisser Farbe nieder, und wird allmählig blau, je nachdem es von der Luft getroffen wird, und die Flüssigkeit bekommt, nachdem sie eine kleine Weile gekocht ist, einen weniger sauren und mehr zusammenziehenden Ge-

schmack, als wenn sie mehr Cyaneisen aufgelöst enthielte. Auch in trockener und krystallisirter Form kann das Wasserstoff-Eisencyanür nicht lange aufbewahrt werden, wenn es mit der Luft in Berührung kommt. Es wird blau, haucht Cyanwasserstoffsäure aus und endlich bleibt nur Berlinerblau zurück.

Es ist gewiss eine sehr interessante Erscheinung, dass dieser Körper weit ausgezeichnetere Eigenschaften einer Säure besitzt, als reine Cyanwasserstoffsäure, da man erwarten sollte, dass die elektronegativen Eigenschaften der letzteren, durch die Verbindung mit einem so elektropositiven Körper, wie das Eisen ist, vermindert werden würden. Dieser Umstand hat auch zu vielen verschiedenen Ansichten über die Natur dieses Körpers Veranlassung gegeben. Porret und nach ihm Thomson und Robiquet haben ihn als eine eigene Säure angesehen, worin metallisches Eisen der eine Bestandtheil wäre. Gay-Lussac betrachtete ihn als eine Wasserstoffsäure von einem aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radikal, welches er *Cyanoferre* nannte. Ich werde weiter unten auf diese Ansicht zurückkommen. Auf der andern Seite kann er für ein saures cyanwasserstoffsaures Eisenoxydul gehalten werden, welches mit dreimal so viel Cyanwasserstoffsäure, als im neutralen Salze, verbunden ist, und welches durch die Neigung des Eisens, mit anderen Basen Doppelsalze zu bilden, die Eigenschaft einer stärkeren Säure als die Cyanwasserstoffsäure besitzt, wodurch also die Affinität, welche die Cyanwasserstoffsäure allein ursprünglich hat, durch diejenige, welche die Anwesenheit des Eisens giebt, vermehrt wird, ungefähr wie saures weinsaures oder oxalsaures Kali zu verschiedenen Metalloxyden eine grössere Verwandtschaft haben, als Weinsäure oder Oxalsäure allein. Endlich kann man auch, wie es mit der im Vorhergehenden vorzugsweise angeführten Erklärungsart am besten übereinstimmt, denselben als ein Doppelcyanür von Eisen und Wasserstoff betrachten, in welchem der Wasserstoff mit doppelt so viel Cyan als das Eisen verbunden ist, und welches, wie die oben angeführte Formel ausdrückt, aus 2 At. Cyanwasserstoff und 1 At. Eisencyanür besteht. Das Wasserstoff-Eisencyanür enthält in trockener, nicht krystallinischer Gestalt 46,57 Th. Cyanwasserstoff, 45,77 Th. Eisencyanür und 7,66 Wasser, und es enthält 23,27 Proc. Eisen. So wie die übrigen Doppelcyanüre des Eisens, wird es durch Schwefel-

säure aufgelöst, und wenn die Säure an der Luft Wasser anzieht, schlägt sich die Verbindung mit der Schwefelsäure als ein weisses, nicht krystallinisches Pulver nieder. Dieses Pulver wird leicht und ohne Rückstand von Wasser aufgelöst, die Auflösung enthält Schwefelsäure und Wasserstoffeisencyanür, das sogleich Berlinerblau abzusetzen anfängt.

Eisencyanid - Cyanür, Berlinerblau, $2Fe\ddot{C}y^3 + 3Fe\ddot{C}y$. Es wurde im Jahre 1710 von einem Fabrikanten in Berlin, Namens Diesbach, durch Zufall entdeckt. Er wollte eine gemischte Auflösung von Cochenille, Alaun und Eisenvitriol mit kohlensaurem Kali fällen, und bekam einen blauen Niederschlag. Das hierzu angewandte kohlensaure Alkali war von Dippel geliefert, der sich bei seinen Versuchen zur Darstellung des Oels, welches nach ihm den Namen hat (*Oleum animale Dippelii*), desselben bedient hatte. Aber die Art, das Berlinerblau zu bereiten, wurde erst im Jahre 1724 von Woodward in London bekannt gemacht. Es wird jetzt als Farbe auf die Art im Grossen bereitet, dass getrocknetes Blut, Haare, Hufe, oder andere thierische Stoffe, oder die durch Destillation derselben erhaltene stickstoffhaltige Kohle, mit Pottasche gemengt, in einem Tiegel von Eisen so lange geglüht werden, bis die flatternden Flammen aufhören, worauf die Masse vom Feuer genommen, wohl bedeckt und abgekühlt wird; man übergiesst sie darauf mit Wasser, welches sowohl einen Theil noch unveränderter Pottasche, als auch eine nicht unbedeutende Menge Cyankaliums auflöst. Mit dieser Auflösung fällt man eine mit Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wobei man einen blauen Niederschlag bekommt, dessen Farbenhöhe von dem ungleichen Ueberschuss an Alkali in der Lauge, von dem verschiedenen Zusatz von Alaun und von der Oxydationsstufe des Eisens im aufgelösten Vitriol abhängt. Der Zusatz von Alaun geschieht eigentlich, um das freie Alkali zu sättigen, welches dann Thonerde niederschlägt, wovon die Farbe nicht so sehr verdorben wird, als wenn ein Ueberschuss von Eisenoxyd zugleich niedergeschlagen werden würde, wodurch die Farbe grünlich wird. Dieser Zusatz von Alaun ist eigentlich als eine Verfälschung anzusehen, und er ist die Ursache, dass das im Handel vorkommende Berlinerblau von so verschiedener Farbe ist. Fabrikanten, welche die

höchste Güte des Fabrikats zu erreichen streben, bedienen sich desswegen nicht des Alauns, sondern ziehen den mit dem Berlinerblau niedergeschlagenen Ueberschuss von Oxyd mit Schwefelsäure aus, wodurch man eine reine Farbe bekommt, obgleich die Quantität derselben geringer ist.

Um das Berlinerblau völlig rein zu erhalten, muss man es mit reinem Kalium-Eisencyanür, welches in die Auflösung eines Eisenoxydsalzes getröpfelt wird, bereiten. Es hat eine schöne und tief dunkelblaue Farbe; während des Abwaschens bäckt es stark zusammen, und es ist sehr schwer, es völlig rein zu erhalten, da es gewöhnlich stets eine geringe Spur von Kali zurückbehält, die nach seinem Verbrennen entdeckt wird. Nach Raimond soll das schönste Berlinerblau erhalten werden, wenn es aus salpetersaurem Eisenoxyd niedergeschlagen wird, und die Schönheit der Farbenschattirung soll so ausgezeichnet sein, dass sie die grösseren Kosten dieses Salzes lohnt. Man hat ausserdem noch mehrere Vorschriften zur Bereitung eines schönen Berlinerblau's. Nach Liebig soll man 11 Theile Eisenvitriol in Wasser lösen, die Lösung in zwei Hälften theilen, und die eine mit 2 Theilen Salzsäure und darauf mit einer Lösung von chlorigsaurer Kalkerde so lange vermischen, bis alles Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist, worauf man beide Hälften mit einander vermischt und das Berlinerblau durch Zumischung von in Wasser gelösten 10 Th. Kalium-Eisencyanür niederschlägt. Ueberhaupt erhält man durch Behandlung des gewöhnlichen Niederschlags mit einem chlorigsauren Salz und nachher mit einer Säure eine viel reinere und schönere Nüance von Berlinerblau. Will man es als Wasserfarbe anwenden, so muss es vor dem Trocknen mit Gummiwasser versetzt werden, wodurch es seine feine Vertheilung beim Wiederauflösen behält, und das beschwerliche Feinreiben ganz erspart wird.

Das Berlinerblau ist nur in concentrirter Schwefelsäure löslich, mit welcher es sich zu einer weissen, kleisterähnlichen Masse verbindet, und aus welcher es vom Wasser unverändert abgeschieden wird. Man kann es sehr stark erhitzen, ohne dass es sich verändert, und es hat zur hygroscopischen Feuchtigkeit eine äusserst starke Attraction. Salpetersäure zerlegt und oxydirt es. Verdünnte Chlorwasserstoff-

säure äussert darauf keine Wirkung. Die concentrirte nimmt Eisen daraus auf; es wird Eisenchlorid in der Flüssigkeit aufgelöst, und Wasserstoff-Eisencyanür bleibt unaufgelöst zurück. Schwefelwasserstoff, Eisen- und Zinn-Feile, jedes für sich mit Wasser und Berlinerblau eingeschlossen, entziehen diesem einen Theil des Cyans und verwandeln es in Cyanür. Von Salzbasen wird es zersetzt, es scheidet sich Eisenoxyd ab, und Cyan nebst Eisencyanür werden ausgezogen. Von Quecksilberoxyd wird es zersetzt. Die Flüssigkeit löst Quecksilbercyanid auf und hinterlässt eine eigene, nicht weiter untersuchte Verbindung, von brauner Farbe, welche ein eigenes basisches Salz zu sein scheint. Säuren lösen Eisenoxyd daraus auf, und stellen das Berlinerblau daraus wieder her. Erhitzt man das Berlinerblau in einem Destillationsapparate, so giebt es erst ein wenig Wasser, darauf ein wenig Cyanammonium, und dann kommt kohlensaures Ammoniak, von Feuchtigkeit begleitet, bis die Operation beendigt ist. Es bleibt eine schwarze, kohlige Masse in der Retorte zurück, welche auf die bei dem Kohleneisen angeführte Art mit vieler Lebhaftigkeit verglimmt und Anderthalb-Kohleneisen, FeC^3, zurücklässt.

Man war lange ungewiss, wie man die Zusammensetzung des Berlinerblau's betrachten sollte. Proust zeigte zuerst, dass eine Verbindung von cyanwasserstoffsaurem Eisenoxydul mit cyanwasserstoffsaurem Eisenoxyd zu seiner Bildung nöthig wäre, und nach der Hypothese von cyanwasserstoffsauren Salzen ist es auch wirklich ein Doppelsalz dieser beiden Oxyde. Aber es scheint, als gäbe es wenigstens zwei blaue Verbindungen, die eine nicht ganz gleiche Zusammensetzung haben. Die eine von diesen ist neutral, und die andere hat einen Ueberschuss an Basis. *Neutrales Berlinerblau* bekommt man, wenn zu Kalium-Eisencyanür eine neutrale Auflösung von z. B. Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd gemischt wird, wobei die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so lange nicht ein Ueberschuss des Eisensalzes hinzugekommen ist. Das Kalium wird also im niedergeschlagenen Berlinerblau, wenn die Verbindung als ein cyanwasserstoffsaures Salz angesehen wird, von einer Quantität Eisenoxyd ersetzt, dessen Sauerstoff 2mal so gross als im Oxydul ist; oder wenn man es als Cyaneisen betrachtet, muss das aus

dem Eisenoxyd reducirte Eisen, bei gleichem Gewicht Metall, $1\frac{1}{2}$mal so viel Cyan, als der andere Theil, enthalten, d. h. es muss Eisencyanid sein. Dieses Verhältniss trifft auch ein, wenn man dieses Berlinerblau mit Alkali auf's Neue zerlegt. Das Alkali zerlegt das Cyanid, löst das Cyanür auf und lässt Eisenoxyd zurück. Schlägt man das aufgenommene Eisen mit Quecksilberoxyd nieder und vergleicht das Gewicht dieses Niederschlags mit dem des unaufgelösten, so verhält sich das Gewicht des ersteren zum letzteren wie 3:4, was mit der oben angegebenen Formel übereinstimmt. Das mit Schwefelwasserstoffgas und Wasser behandelte neutrale Berlinerblau wird auf die bei dem einfachen Cyaneisen angeführte Art weiss, und die Flüssigkeit enthält einen Theil aufgelösten Wasserstoff-Eisencyanürs. *Basisches Berlinerblau* wird gebildet, wenn man in Kalium-Eisencyanür ein Eisenoxydulsalz mit der Vorsicht eintröpfelt, dass nicht die ganze Quantität des ersteren zersetzt wird, und den so entstandenen weissen Niederschlag auf einem flachen Gefässe dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen lässt, bis er blau wird. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuss des Eisensalzes, so wird sie von eingemengtem Eisenoxydhydrat grün. Da durch das Blauwerden des Niederschlags die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so ist es einleuchtend, dass dieses von der Oxydation und Bildung eines basischen Doppelsalzes, dem ähnlich, welches z. B. bei dem neutralen phosphorsauren Eisenoxydul entsteht, herrühren muss. Dieses Berlinerblau ist so zusammengesetzt, dass im Eisencyanid ein Drittel des Cyans durch Sauerstoff ersetzt ist, d. h. es besteht aus Cyanür, Cyanid und Oxyd, was durch $2\dot{F}e\ddot{C}y^3 + 3Fe\ddot{C}y + \ddot{F}e$ ausgedrückt werden kann. Es hat die Eigenschaft, dass es sich, nachdem die Salze durch Waschen entfernt sind, und das Wasser, womit es übergossen wird, rein zu werden anfängt, zu einer schönen, dunkelblauen Flüssigkeit auflöst, die als Lavirfarbe angewandt werden kann. Und dabei wird kein Eisenoxyd zurückgelassen. Man kann es eintrocknen, und es ist nachher im Wasser wieder grösstentheils auflöslich. Die Auflösung wird von Salzen niedergeschlagen, aber der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder auflöslich. Von Alkohol wird es nicht niedergeschlagen. Ich habe Auflösungen davon über ein Jahr aufbewahrt, ohne dass sich

alles Berlinerblau daraus abgesetzt hat. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine solche blaue Flüssigkeit, so wird sie schwarz durch die Zersetzung des Oxyds, und die Flüssigkeit enthält kein Wasserstoff-Eisencyanür. Diese blaue Flüssigkeit besteht indessen nicht bloss aus dieser basischen Verbindung, sie enthält ausserdem noch eine andere, ebenfalls in Wasser lösliche und blaue. Wendet man zur Fällung des Berlinerblau's Kalium-Eisencyanür an, so schlägt sich stets eine Portion eines Salzes mit nieder, welches eine Verbindung von letzterem mit Cyanid-Cyanür oder Berlinerblau ist, analog den vorher angeführten Verbindungen des Kalium-Eisencyanürs mit Barium-, Calcium- u. a. Eisencyanüren. Die im Niederschlage enthaltene Menge dieses Salzes ist veränderlich. Sie ist geringer, wenn die Fällung durch Eintropfung des Kalium-Eisencyanürs in ein vollkommen oxydirtes Eisensalz geschieht, zumal wenn nicht der ganze Eisengehalt ausgefällt, und die Flüssigkeit nachher mit dem Niederschlag digerirt wird; allein alle diese Vorsichtsmaassregeln sind nicht hinreichend, der Bildung jenes Salzes gänzlich vorzubeugen. Es entsteht in der grössten Menge, wenn man das Eisenoxydsalz in das Kalium-Eisencyanür tropft, wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind, und ersteres nicht völlig ausgefällt wird. Wenn man einen auf die zuerst angeführte Weise gebildeten Niederschlag mit Wasser auswäscht, so geht zuerst das überschüssige Eisensalz hindurch und färbt die Flüssigkeit gelb. Alsdann wird das hindurchgehende Waschwasser farblos und dann wieder gelb, was sehr lange fortdauert, bis sie zuletzt wieder farblos wird, wobei man das ausgewaschene Berlinerblau kalifrei erhält. Es ist hierbei nicht bloss das Waschwasser, wodurch dieses Salz entfernt wird, sondern es geschieht diess zugleich durch Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der im Wasser enthaltenen Luft, wobei sich das weiter unten beschriebene Kalium-Eisencyanid, welches vom Waschwasser weggeführt wird, und ein wenig Eisenoxyd bildet, welches dem Berlinerblau beigemengt bleibt und aus diesem durch Salzsäure ausgezogen werden kann. Darum dauert es auch so sehr lange, bis man Berlinerblau vollkommen ausgewaschen erhält.

Mischt man umgekehrt das Eisensalz zur Auflösung des Doppelcyanürs, so bildet sich ein Berlinerblau, welches sich

beim Auswaschen, sobald die in der Flüssigkeit enthaltenen Salze weggeführt sind, mit blauer Farbe aufzulösen anfängt, so dass die durchgehende Flüssigkeit schön und klar dunkelblau erscheint. Auf diese Weise kann eine gewisse Menge des Niederschlags aufgelöst werden, indem zuletzt unlösliches Berlinerblau zurückbleibt. Was sich aufgelöst hat, kann durch Abdampfen bei gelinder Wärme in Gestalt einer festen, dunkelblauen, gesprungenen Masse erhalten werden, die in Wasser wieder löslich ist. Das Resultat ihrer Analyse nähert sich sehr 1 Atom von jedem Doppelsalz, nämlich $(2K\text{Cy} + Fe\text{Cy}) + (2Fe\text{Cy}^3 + 3Fe\text{Cy})$; allein es ist nicht möglich, dieses Salz vollkommen rein zu erhalten. Seine Lösung im Wasser wird von Salzen, Säuren, Alkohol gefällt, aber der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder löslich. Beim Abdampfen in der Luft verändert sich die Auflösung leicht, es bildet sich eine gewisse Menge Kalium-Eisencyanid, es setzt sich Berlinerblau ab und die Farbe der Flüssigkeit wird grünlich. Wird sie nach dem Wiederauflösen und Abfiltriren vom gefällten Berlinerblau mit gerade so viel 86 Proc. Alkohol, als zur Fällung des Salzes erforderlich ist, vermischt, so bleibt das Kalium-Eisencyanid aufgelöst und der blaue Niederschlag kann mit Spiritus abgewaschen werden. Im Wasser ist er wieder vollkommen löslich, allein seine Zusammensetzung ist verändert, und er besteht nun aus 2 At. Kalium-Eisencyanür und 3 At. Eisencyanid-Cyanür, $2(2K\text{Cy} + Fe\text{Cy}) + 3(2Fe\text{Cy}^3 + 3Fe\text{Cy})$.

Der Theil vom Berlinerblau, von welchem das lösliche ausgezogen ist, besteht aus derselben Verbindung, welche sich dem Eisencyanid-Cyanür beimischt, wenn es mit Eisenoxydsalz im Ueberschuss gefällt wird, und ist die Ursache des Kaliumgehalts im Berlinerblau. Im Wasser ist es nicht löslich, wird aber allmählig von dessen Luftgehalt in Kaliumeisencyanid, welches ausgezogen wird, und oxydhaltiges Berlinerblau, welches ungelöst bleibt, verwandelt. Es besteht aus 1 Atom Kalium-Eisencyanür und 2 At. Eisencyanid-Cyanür $(2K\text{Cy} + Fe\text{Cy}) + 2(2Fe\text{Cy}^3 + 3Fe\text{Cy})$. Wir haben also nicht weniger als drei Verbindungen von diesen Doppelsalzen, in denen 1 At. vom Kaliumsalz mit 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 Atomen vom Cyanid-Cyanür verbunden ist. Von diesen sind die beiden ersten im Wasser löslich.

Eisen-

Eisencyanid - Cyanür mit Stickoxyd. Wird ein mit Stickoxyd gesättigtes Eisenoxydulsalz mit Kalium - Eisencyanür vermischt, so entsteht, nach Peligot, ein flockiger, rothbrauner Niederschlag, welcher Stickoxyd mit der unlöslichen Cyanverbindung verbunden enthält. Er saugt aus der Luft Sauerstoff auf und wird blau.

Das Berlinerblau wird als Farbe angewendet, sowohl in der Wasser - als in der Oelmalerei, und zeichnet sich durch seine Intensität und Beständigkeit aus. Auch hat man angefangen, Seide damit zu färben, die man zu diesem Endzweck in einer mit Weinstein vermischten Eisenoxyd - Lösung beizt und nachher in aufgelöstem Kalium - Eisencyanür färbt, so wie man auch später ein Verfahren kennen gelernt hat, um damit auf Wolle zu färben. Man wandte es eine Zeit lang bei der Papierfabrikation an, um dem Papier den Stich in's Blaue zu geben, welcher sonst durch Schmalte erhalten wird; aber das Papier bekommt dadurch eine grünliche Farbe und ein hässliches Ansehen. Man bereitet eine Verbindung von Stärke mit Berlinerblau, von einer schönen mittelblauen Farbe, die sehr hoch geschätzt wird, auf die Weise, dass die Stärke, wie ein Zeug, in einem Eisenoxydsalz gebeizt, und nach gutem Auswaschen in aufgelöstem Kalium - Eisencyanür gefärbt wird. Kocht man diese Farbe im Wasser, so löst sich die Stärke auf und die Masse wird kleisterähnlich und grün. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure kann die Stärke ausgezogen werden, ohne dass die blaue Farbe zerstört wird. — Man bediente sich eine Zeit lang des Kalium - Eisencyanürs, um bei Mineralanalysen das Eisen als Berlinerblau niederzuschlagen, wobei man $\frac{4}{7}$ des nach der Glühung rückständigen Eisenoxyds, als aus der Auflösung niedergeschlagen, annahm. Jetzt bedient man sich desselben nicht mehr, weil das Doppelcyanür so leicht zersetzt wird und dem Niederschlage auch einen Theil seines Eisens, ausser dem, was man berechnet hat, abgiebt.

Grüne Modification der Doppelcyanüre. Sehr oft bekommt man ein käufliches Berlinerblau, welches, wenn man es zur Bereitung des Kalium - Eisencyanürs anwendet, eine grünliche Auflösung giebt, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Das käufliche Berlinerblau enthält ausserdem auch Thonerde, und man empfiehlt, sie mit Chlorwasser-

stoffsäure auszuziehen; aber wenn man sich des kohlensauren Alkali's bedient, bedarf man desselben nicht. Diese grüne Verbindung bildet während des Eintrocknens grüne Schuppen, die nach einem Tage an der Luft dunkelgrau werden und sich mit grüner Farbe im Wasser wieder auflösen, indem sich ein grünes Pulver absetzt. Ich habe diese Verbindung analysirt, aber sie giebt dieselbe Menge Eisenoxyd und Kali, wie die gewöhnliche. Die beste Art, sie zum Krystallisiren zu bringen, ist, wenn man sie nach strengem Trocknen bis zum Schmelzen erhitzt; aber man verliert dabei einen Theil, der vom Wasser der begleitenden fremden Stoffe zersetzt wird. Man bekommt bei der Wiederauflösung viel Kohlenstoffeisen, und es wird ein Theil eisenfreies Cyankalium in der Flüssigkeit aufgelöst. Das nach der Behandlung von dieser Art Berlinerblau mit Alkali rückständige Eisenoxydhydrat wird in Berührung mit der Luft dunkeler und zuletzt ganz braun.

Das Hydrat der Baryterde bringt diese grüne Verbindung mehr als irgend eine andere Basis hervor. Sie bleibt nach dem Krystallisiren des reinen Salzes in der Auflösung zurück und ist auch im Weingeist auflöslich. Unter Zutritt der Luft langsam abgedampft, setzen sich kleine farblose Krystalle von salpetersaurem Baryt ab, und die grüne Farbe wird zerstört; aber sie kommt wieder zum Vorschein, wenn das eingetrocknete Salz mit Alkokol übergossen, und eine Zeit lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Diese grüne Verbindung giebt, so wie das grüne Kaliumsalz, mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Die Kalkerde giebt nicht diese grüne Modification, und es ist wahrscheinlich, dass sie in dem von dieser Erde unzersetzt zurückgelassenen, gelben, basischen Salze zurückbleibt. Das Ammoniak dagegen giebt eine beträchtliche Menge des so modificirten Salzes; bisweilen bekommt man nur dieses. Es krystallisirt dann nicht mehr in seiner vorigen Form, sondern erst wenn es die Consistenz von Syrup erhalten hat, gesteht die Masse zu einer Anhäufung grüner, nadelförmiger Krystalle. Versetzt man die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol, so wird es mit grüner Farbe niedergeschlagen, und es sammelt sich unter dem Alkohol ein dicker, grüner Syrup. Durch oft wiederholtes Auflösen und Abdampfen wird es allmählig zerlegt, mit Absatz eines grünen Pulvers; aber der Rückstand ist von gleicher Beschaffenheit. Von überschüssigem Ammoniak

wird es braun; aber es nimmt die grüne Farbe wieder an, wenn der Ueberschuss des Ammoniaks verflogen ist. Essigsäure verändert die Farbe nicht. Sogar das reine Ammoniumsalz wird durch wiederholtes Abdampfen zu der grünen Modification verändert, und man bekommt bisweilen unklare, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle. Der grüne Stoff, welcher bei diesen Operationen niedergeschlagen wird, ist Berlinerblau in einer jenen Salzen entsprechenden Modification, derjenigen, welche von Chlorcyan mit Eisensalzen gebildet wird, ganz unähnlich. Säuren geben ihm seine blaue Farbe wieder. Von Kali wird es nur langsam zersetzt, und es giebt dabei eine in's Grüne spielende, rostfarbige Masse. Bei dem Glühen riecht der grüne Stoff stark nach brenzlichem Oel, und giebt, so wie reines Berlinerblau, viel kohlensaures Ammoniak.

Eisencyanid, $Fe Cy^3$. Diese Verbindung hat man bis jetzt nur in aufgelöster Form oder als Doppelsalz erhalten. Man erhält sie, wenn man in eine Auflösung von Kalium - Eisencyanid so viel von einer Auflösung von Kiesel - Eisenfluorür giesst, bis alles Kalium als Kieselfluorkalium ausgeschieden ist. Das Eisencyanid bildet eine dunkel braungelbe Flüssigkeit von rein zusammenziehendem Geschmack; sie concentrirt sich allmählig beim freiwilligen Verdunsten, wird aber beim Eintrocknen blau und verwandelt sich fast gänzlich in Berlinerblau.

B. *Doppelsalze mit Eisencyanid.* Diese zweite Klasse von Cyaneisen - Verbindungen ist neuerlich von Leopold Gmelin entdeckt worden. Analog mit den Namen, welche wir der vorhergehenden Klasse von Salzen gegeben haben, nennen wir diese z. B. Kalium - Eisencyanid, Wasserstoff-Eisencyanid. Ein Atom vom Eisencyanid ist darin mit 3 Atomen Cyanür verbunden. Von dieser Klasse sind nur wenige Verbindungen näher untersucht worden.

Kalium - Eisencyanid (rothes Cyaneisenkalium), $3K Cy + Fe Cy^3$. Es wird auf folgende Art erhalten: Man löst krystallisirtes Kalium-Eisencyanür in Wasser auf, und leitet in diese Auflösung Chlor, bis die Auflösung die Eisenoxydsalze nicht mehr fällt. Es ist hierzu nicht viel Chlor nöthig, und bei dem Kerzenlicht sieht man am besten, wann die Operation beendigt ist, weil die Flüssigkeit, welche vorher grünlich erscheint, roth wird. Jedoch hängt die Möglichkeit, diese

Farben-Veränderung zu sehen, sehr von der Verdünnung ab, und sobald die Flüssigkeit concentrirter ist, hört sie auf, durchsichtig zu sein. Man muss sich dann an die Probe mit oxydulfreien Eisenoxydsalzen halten, und, sobald diese kein Blau mehr geben, die Operation unterbrechen. Auch muss man die Flüssigkeit beständig in Bewegung zu erhalten suchen, weil in den Theilen der Auflösung, die überschüssiges Chlor enthalten, das Doppelcyanid wieder zerstört werden würde. Die Flüssigkeit wird filtrirt und in einem mit hohen Wänden versehenen Gefässe einer langsamen Abdampfung überlassen. Das Salz krystallisirt erst in nadelförmigen, beinahe metallischglänzenden, zwischen gelb und roth spielenden Krystallen. Diese werden nun aufgelöst und umkrystallisirt, wobei man das Salz in schönen, rubinrothen, durchsichtigen, bisweilen ziemlich grossen Krystallen, von einer verwickelten Krystallform, bekommt. Nach Kramer's Versuchen bildet sich dieses Salz auch durch Digestion von Berlinerblau mit chlorigsaurem Kali; allein diese Bereitungsmethode würde vor der von Gmelin keine Vorzüge haben.

Die Krystalle von Kalium-Eisencyanid enthalten kein Wasser, d. i. sie können weder Eisenoxyd, noch Cyanwasserstoffsäure enthalten, und Kalium und Eisen stehen, wie die Formel zeigt, zu einander in dem Verhältniss, dass beide eine gleiche Quantität Cyan aufnehmen, und dass, wenn sie, das erste zu Kali und das zweite zu Eisenoxyd, oxydirt werden, eine gleiche Menge Sauerstoff aufnehmen. Das Salz besteht aus 35,68 Th. Kalium, 16,48 Th. Eisen und 47,84 Th. Cyan. Wird dieses Salz in der Flamme eines Lichts erhitzt, so brennt es mit Lebhaftigkeit und sprühet knisternde Eisenfunken umher. In Destillirgefässen erhitzt, verwandelt es sich in Kalium-Eisencyanür, giebt Cyangas und Stickgas ab, und bei der Auflösung der geschmolzenen Masse bleibt ein wenig Kohlenstoffeisen zurück. 1 Theil dieses Salzes löst sich in 38 Theilen kaltem Wasser auf. Die Auflösung ist gelb und wird als eine rothbraune Masse, die aus sehr kleinen Krystallen besteht, von Alkohol gefällt. Das Salz ist jedoch in Alkohol nicht ganz unauflöslich. Die Auflösung dieses Salzes im Wasser ist das empfindlichste Reagens für Eisenoxydul, weil eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Spur davon enthält, grün wird, und wenn sie einen grösseren Gehalt von Eisen-

oxydul hat, Berlinerblau niederschlägt. Auflösungen von Eisenoxyd, im Gegentheil, werden davon weder gefällt, noch verändert.

L. Gmelin hat gefunden, dass mit *Natrium*, *Ammonium*, *Barium* und *Calcium* ähnliche rothe, im Wasser auflösliche Salze gebildet werden. Mischt man die Auflösung des eben beschriebenen Salzes mit Metallsalzen, so entstehen voluminöse, farbige Niederschläge. Ihre Farbe ist, nach Gmelin's Versuchen, von:

Titan — bräunlichgelb.
Uran — röthlichbraun.
Mangan — bräunlichgrau.
Kobalt — dunkelrothbraun.
Nickel — gelblichbraun.
Kupfer — schmuziggelbbraun.
Silber — pomeranzengelb.
Quecksilber sowohl von Oxydulsalzen als von Oxydsalzen — gelb.
Zinn — weiss.
Zink — pomeranzengelb.
Wismuth — gelbbraun.

Mit *Blei* bekommt man anfangs keinen Niederschlag, aber es setzen sich nach einer Weile rothbraune Krystalle ab.

Wasserstoff-Eisencyanid (rothe eisenhaltige Blausäure), $3H\ddot{C}y + Fe\ddot{C}y^3$. Diese Verbindung wird erhalten, indem man das so eben angeführte Blei-Eisencyanid mit Schwefelsäure zerlegt. Man erhält eine rothe Flüssigkeit, die bei freiwilligem Abdampfen in braungelben Nadeln anschiesst. Diese Krystalle reagiren auf Lackmus wie eine Säure, haben einen sauren, nachher zusammenziehenden Geschmack, und werden bei gelinder Hitze in Cyanwasserstoffsäure und Berlinerblau zersetzt. Diese Krystalle bestehen aus einer Verbindung von Cyanwasserstoff mit Eisencyanid, in einem solchen Verhältniss, dass das Eisen und der Wasserstoff dieselbe Menge Cyan aufnehmen. Das Eisen ist darin zum Cyan in demselben Verhältnisse enthalten, wie in der vorher erwähnten eisenhaltigen Cyanwasserstoffsäure; aber diese enthält $\frac{1}{3}$ mehr Wasserstoff als die rothe Säure. Die letztere besteht aus 1,39 Wasserstoff, 25,28 Eisen und 73,33 Cyan, oder aus 38 Cyanwasser-

stoff und 62 Eisencyanid. Ob sie chemisch gebundenes Wasser enthält, ist nicht bekannt.

Die rothe Säure schlägt Metallauflösungen mit derselben Farbe und den übrigen Erscheinungen wie das rothe Kaliumsalz nieder. Die rothe Farbe dieser Verbindungen sowohl, als die gelbe Farbe ihrer Auflösungen, scheinen anzuzeigen, dass sie Eisenoxyd enthalten, aber da sie im wasserfreien Zustande, in dem sich kein Sauerstoff darin befindet, auch roth sind, so sieht man daraus, dass die rothe Farbe dem Eisenoxyd nicht ausschliesslich gehört, sondern auch den Verbindungen anderer Körper, z. B. denen von Cyan, von Jod und von Chlor mit Eisen, angehören kann, wenn diese Verbindungen, ihrer Zusammensetzung nach, dem Eisenoxyd proportional sind.

Man hat, wie schon angeführt, die farblose, eisenhaltige Blausäure als eine eigene Wasserstoffsäure betrachten wollen, worin ein von Eisen und Cyan zusammengesetzter Körper das Radikal sein sollte; aber das Dasein der rothen Säure, in welcher dasselbe Radikal mit nur $\frac{3}{4}$ so viel Wasserstoff als in der farblosen verbunden ist, scheint anzuzeigen, dass sie wohl mit grösserem Rechte als Doppelcyanüre betrachtet werden können, so dass in der einen Cyanwasserstoff mit dem Eisencyanür, und in der anderen mit dem Eisencyanid verbunden ist.

Schwefelcyaneisen. 1. *Eisen - Sulfocyanür* (schwefelblausaures Eisenoxydul), $Fe\overset{''}{C}y$. Schwefelcyanwasserstoffsäure löst Eisen auf und die Auflösung gleicht vollkommen jeder anderen Auflösung eines Eisenoxydulsalzes; sie ist schwach blaugrün, wird in der Luft roth, setzt einen gelben Ocher ab, und schmeckt ganz so wie eine Auflösung von Eisenvitriol. An der Luft wird dieses Salz immer oxydirt und kann nur im luftleeren Raume durch Abdampfen concentrirt werden. Man hat noch nicht versucht, diese Verbindung in fester Form zu erhalten. Sie bildet sich ebenfalls, wenn Cyaneisenkalium mit Schwefel gemischt und gelinde erhitzt wird, bis die Masse zu schmelzen anfängt, worauf sie im Wasser aufgelöst wird, welches dann ein Gemenge von Sulfocyanür von Kalium mit dem von Eisen aufnimmt.

2. *Eisen - Sulfocyanid* (schwefelblausaures Eisenoxyd), $Fe\overset{''}{C}y^3$. Schwefelcyanwasserstoffsäure zersetzt sich mit Eisen-

oxyd so leicht, dass, wenn man z. B. die Säure durch Papier filtrirt, dieses sich oft von den Spuren von Eisenoxyd, die noch darin enthalten sein können, roth färbt. Diese Verbindung ist roth, und ihre Farbe ist so intensiv, dass die unmerklichsten Spuren der Verbindung eine sehr merkbare rothe Farbe hervorbringen. Dadurch ist auch diese Säure eins der empfindlichsten Reagentien für Eisen, obgleich ihr Salz mit dem Cyanür keine Farbe hat; aber es wird in der Luft sehr leicht zu Cyanid. Man bekommt dieses Salz am leichtesten, wenn eben niedergeschlagenes Eisenoxydhydrat mit Schwefelcyanwasserstoffsäure übergossen, und die Auflösung darauf abgedampft wird, wobei man eine rothe, zerfliessende Masse erhält. Dieses Salz ist auch in Alkohol auflöslich. Durch Ueberschuss einer stärkeren Säure wird die rothe Farbe in eine gelbe umgeändert. Dasselbe wird auch durch einen Zusatz von Goldchlorid hervorgebracht. Nach v. Grotthus's Versuchen verliert eine Auflösung dieses Salzes ihre Farbe und wird wasserklar, wenn es auf solche Art vom Sonnenlicht getroffen wird, dass die Strahlen durch das Glas in die Flüssigkeit eindringen; aber es behält seine Farbe, oder es wird wieder gefärbt, wenn die Strahlen aus der Luft in die Flüssigkeit kommen. Wenn also eine bis zu gewissem Grade verdünnte Auflösung in ein cylindrisches Glas an einen Ort gestellt wird, wo sie von den Sonnenstrahlen unmittelbar getroffen werden kann, so verliert die Auflösung vom Morgen früh bis gegen 11 Uhr des Vormittags ihre Farbe. Wenn darauf die Strahlen auf die Oberfläche der in Berührung mit der Luft ausgestellten Flüssigkeit einzufallen anfangen, so nimmt sie allmählig ihre Farbe wieder an, und diese Wirkung ist zwischen 1 und 2 Uhr am stärksten. Er hat nicht angegeben, welche Wirkung die Abendsonne hervorbringt. Ferner fand er, dass dieses Ausbleichen der Farbe des Salzes am leichtesten und schnellsten von den grünen Strahlen geschieht, und er schliesst aus diesen und einigen anderen Versuchen, dass die farbigen Strahlen ihre Complementfarben am schnellsten ausbleichen.

Chlorcyaneisen wird durch Vermischung eines Eisensalzes mit Chlorcyan und nachherige Fällung mit Alkali erhalten. Es entsteht ein grüner Niederschlag, der von schwefliger Säure in Berlinerblau verwandelt, und auch sonst, sich selbst überlassen, bald zersetzt wird.

B. Sauerstoffsalze von Eisen.

1. Eisenoxydulsalze.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol), $\dot{Fe}\ddot{S}$. Man bekommt es rein, wenn Eisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die kochendheiss filtrirte Auflösung zur Krystallisation hingestellt wird. Das erhaltene Salz bildet durchsichtige, rhomboïdale Prismen, hat eine schwach bläulichgrüne Farbe, verwittert an trockener Luft, wird an der Oberfläche erst weiss, dann gelb, schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches nachher im Wasser sehr langsam aufgelöst wird, und welches dessen ungeachtet ein unverändertes Oxydulsalz ist. Es enthält, nach **Mitscherlich**, 42,08 Proc. oder 6 Atome Krystallwasser. Lässt man, nach demselben Chemiker, eine bei ihrem Siedepunkt gesättigte Auflösung dieses Salzes in einer Temperatur von $+80^{0}$ ruhig stehen, so bilden sich Krystalle von einem schwefelsauren Eisenoxydul, welches von dem vorhergehenden durch seine Form und seinen Wassergehalt verschieden ist. Lässt man Alkohol mit einigermaassen grossen Krystallen vom gewöhnlichen Salz einige Zeit lang kochen (um sie einer Temperatur von 80^{0} auszusetzen), so behalten sie zwar ihre äussere Form, verlieren aber einen Theil ihres Wassers. Zerbricht man sie nun, so findet man Höhlungen darin, mit Krystallen besetzt, welche dieselbe Form haben, wie die, welche bei $+80^{0}$ aus der Auflösung in Wasser krystallisirt sind. Lässt man eine, überschüssige Schwefelsäure enthaltende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in der Wärme verdunsten, so dass sich ein Theil des Salzes als Kruste absetzt, so enthält das so abgesetzte Salz, nach **Kühn**, 26,7 Proc. oder 3 At. Wasser.

In der Glühhitze wird der Eisenvitriol zersetzt, in der Art, dass er zuerst in schwefelsaures Eisenoxyd und endlich in reines Eisenoxyd verwandelt wird, welches daher auch sonst Colcothar vitrioli oder Caput mortuum genannt wurde. — Nach **Brandes** und **Firnhaber** braucht 1 Th. schwefelsaures Eisenoxydul, bei den darüber bemerkten Temperaturen, die darunter angeführten Wassermengen zur Auflösung:

10^{0}.	15^{0}.	24^{0}.	43^{0}.	46^{0}.	60^{0}.	84^{0}.	90^{0}.	100^{0}.
1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,30.

Es ist nicht bekannt, dass Schwefelsäure mit dem Eisenoxydul basische oder saure Salze gebe, denn der weisse Niederschlag, welcher sich bildet, wenn concentrirte Schwefelsäure in eine gesättigte Auflösung des Oxydulsalzes gegossen wird, ist nur ein neutrales, wasserfreies Krystallpulver, und die weissen oder graugrünen Niederschläge, die hervorgebracht werden, wenn das Salz mit kaustischem Kali niedergeschlagen wird, sind das Hydrat des Oxyduls, da sie bei dem Kochen schwarz werden. In concentrirter Schwefelsäure ist schwefelsaures Eisenoxydul in geringem Grade löslich. Die Flüssigkeit nimmt eine schwache Rosenfarbe an, sie trübt sich in der Luft, indem das Salz sich oxydirt und herausfällt.

Im Grossen wird dieses Salz aus Schwefeleisen bereitet. Wenn in die Zusammensetzung des letzteren mehr Schwefel eingeht, als bei der Oxydation zu Säure vom Eisenoxydul gesättigt werden kann, so muss man den Ueberschuss künstlich abscheiden. Dieses geschieht gewöhnlich durch eine Röstung, wobei das Schwefeleisen in Haufen, unter welche man Feuer macht, gelegt wird. Die Absicht wäre wohl jetzt, nur den überschüssigen Schwefel zu verbrennen, aber da dieses ohne grössere Kosten nicht geschehen kann, so lässt man die Zersetzung einen etwas höheren Grad erreichen, wobei eine Menge Eisen in rothes Oxyd verwandelt wird. Das geröstete Schwefeleisen wird auf einen fest gestampften, geneigten Boden von Erde gelegt, von welchem Rinnen das darauf fallende Regenwasser in eigene Behälter ableiten. Die gerösteten Kiese bleiben nun der Einwirkung der Luft und des Wassers lange Zeit, zuweilen mehrere Jahre, ausgesetzt, wobei allmählig schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, welches dem Regenwasser folgt und sich in einer Auflösung ansammelt, die, nachdem sie durch wiederholtes Aufgiessen über den Haufen des Schwefeleisens hinreichend concentrirt worden ist, nun in bleiernen Pfannen zur Krystallisation eingekocht wird. Der rückständige Theil des Schwefeleisens, welcher nicht in Vitriol verwandelt wird, ist grösstentheils rothes Eisenoxyd und wird als Farbe benutzt. — Ein Umstand, der für die Vitriolfabrikation aus Schwefelkies von Wichtigkeit werden kann, und der selten in Acht genommen wird, ist, dass der Kies bei einem gewissen Grade von Zersetzung, das heisst, bei einer gewissen Vermischung der höchsten und niedrigsten Schwe-

felungsstufe des Eisens, am schnellsten in Vitriol verwandelt wird (vergl. Th. III. pag. 443); aber es wird ohne Zweifel grossen Schwierigkeiten unterworfen sein, diesen Punkt im Grossen zu treffen. — Zu Fahlun gewinnt man Eisenvitriol auf die Art, dass man das Grubenwasser, welches, ausser schwefelsaurem Eisen, eine Menge schwefelsaures Kupfer enthält, über Eisen leitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen und statt dessen das Eisen aufgelöst wird. Das eisenhaltige Grubenwasser wird durch Gradirung (siehe Chlornatrium pag. 147) concentrirt, bis es die Kosten des Einkochens lohnt. — Der im Grossen bereitete Eisenvitriol ist nicht rein; er enthält fremde Erd- und Metallsalze, unter welchen die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Talkerde und bisweilen Kalkerde, die gewöhnlichsten sind. Von Kupfer wird er durch eingelegtes Eisen leicht befreit, aber von den übrigen ist er um so schwerer zu reinigen, da das Eisenoxydulsalz mit den meisten zusammenkrystallisirt und sich beinahe mit derselben Leichtigkeit wie diese Salze auflösen lässt. Sie mischen sich also in den krystallisirenden Vitriol ein, dessen ökonomische Anwendbarkeit auf verschiedene Art dadurch modificirt wird. Man findet im Handel den Vitriol gewöhnlich von zwei Hauptarten: *grasgrün*, in grossen Krystallen, deren Oberfläche weniger leicht mit Ocher bedeckt wird, und *bläulichgrün*, gewöhnlich mit verwittertem und zum Theil mit Ocher gemischtem Salzpulver gemengt. Ersteres enthält sowohl Oxydul als Oxyd, und letzteres ist das einfache Oxydulsalz, welches, während des Strebens, in dieses Doppelsalz überzugehen, verwittert und an der Oberfläche oxydirt wird. Das grüne im Handel vorkommende Salz ist gewöhnlich ein reineres Eisensalz als der blauere Vitriol, und es kann, bei Gelegenheiten, wo man ein oxydfreies Salz braucht, durch Kochen mit Eisen ganz in Oxydulsalz verwandelt werden; man kann auch durch Kochen mit Eisen der zu sehr oxydirten Vitriollauge ihre Eigenschaft, zu krystallisiren, wiedergeben.

Schwefelsaures Eisenoxydul und Stickoxydgas, $2\dot{F}e\ddot{S} + \dot{N}$, ist nur in aufgelöster Form bekannt und bildet eine dunkelbraune, undurchsichtige Flüssigkeit. Sie enthält, nach Peligot, auf 100 Th. wasserfreies Salz 9 Th. Stickoxyd. Humphry Davy, der Entdecker dieser Art von Verbin-

dungen, gründete darauf eine Art von Eudiometer, weil diese Flüssigkeit die Eigenschaft hat, aus der Luft Sauerstoff aufzusaugen und dabei salpetrige- und Salpetersäure zu bilden. Allein diese Anwendung ist darin unsicher, dass das Eisenoxydul bald die gebildete Säure zu Stickgas zu reduciren anfängt, so dass, nachdem das Maximum von Absorption eingetreten ist, das über der Flüssigkeit stehende Gas sich durch das entwickelte Stickgas wieder auszudehnen anfängt, und da die Sauerstoff-Absorption und die Stickgas-Entwickelung zuletzt gleichzeitig eintreten können, so besitzt diese Methode in den Angaben nicht Schärfe genug.

Schwefelsaures Kali-Eisenoxydul, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Fe}\ddot{S}$, wird durch Vermischung beider Salze und Abdampfung zur Krystallisation erhalten. Das Salz enthält 6 Atome Wasser. Es ist kaum mit der Farbe des Eisenoxydulsalzes gefärbt. Seine Krystallform ist gleich der der entsprechenden Salze von Talkerde, Manganoxydul, Zink-, Kobalt- und Nickel-Oxyd.

Schwefelsaures Ammoniak-Eisenoxydul wird eben so erhalten, und ist dem Ansehen und der Krystallform nach ganz gleich dem vorigen. Es enthält 7 At. Wasser, von denen 1 At. dem Ammoniumoxyd angehört und die übrigen 6 Krystallwasser sind, $= \dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{Fe}\ddot{S} + 6\ddot{H}$.

Unterschwefelsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{\ddot{S}}$, wird, nach Heeren, durch Zersetzung von unterschwefelsaurer Baryterde mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten. Bei dem Abdampfen der Auflösung schiesst es in prismatischen, im Wasser leicht auflöslichen Krystallen an. Sie haben die Farbe von Eisenvitriol und oxydiren sich in der Luft, ohne aber zerfliesslich oder verwitternd zu sein. Sie enthalten 29,54 Proc. oder 5 Atome Krystallwasser.

Schwefligsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{S}$, erhält man, wenn eine Auflösung von schwefliger Säure im Wasser auf so eben niedergeschlagenes kohlensaures Eisenoxydul gegossen wird. Man erhält eine bräunliche Auflösung, die, wenn sie concentrirt ist, von Alkohol niedergeschlagen wird. Das Salz ist übrigens nicht untersucht.

Unterschwefligsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{S}$, wird erhalten, wenn eine Auflösung des vorhergehenden mit Schwefel digerirt wird. Man erhält es auch, wenn metallisches Eisen in

flüssiger schwefliger Säure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht ohne Gasentwickelung; sie ist erst braun und wird dann grün. Abgedampft kann man sie nicht zum Anschiessen bringen, sondern sie bildet eine gelatinöse Masse von einer schmuzig-weissen Farbe. In freier Luft gelassen, setzt sie einen rothen Ocher ab, und es schiesst schwefligsaures Eisenoxydul an. Eine längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird seine Auflösung endlich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure treiben schweflige Säure aus und schlagen zugleich Schwefel nieder.

Salpetersaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{\dot{N}}$. Man erhält es, wenn Schwefeleisen in einer etwas verdünnten und künstlich abgekühlten Salpetersäure aufgelöst wird. Zuletzt kann die Flüssigkeit, zur völligen Sättigung der Säure, selbst gelinde erwärmt werden. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und man erhält eine blaugrüne Lösung, die beim Abdampfen im luftleeren Raume blassgrüne, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle giebt. Beim Erhitzen wird die Auflösung dieses Salzes leicht zersetzt, wenn es überschüssige Säure enthält. Das aufgelöste neutrale zersetzt sich erst nahe am Kochpunkt, indem sich Stickoxydgas entwickelt und basisches salpetersaures Eisenoxyd in Menge niederschlägt. Vermischt man Eisenspäne mit verdünnter, salzsäurefreier Salpetersäure, so lösen sie sich beim Umrühren ohne alle Gasentwickelung auf. Wasser und Salpetersäure werden gemeinschaftlich in dem Verhältniss zersetzt, dass sich Ammoniak bildet, und in der Auflösung entsteht auf 4 At. salpetersaures Eisenoxyd 1 At. eines Doppelsalzes, bestehend aus 1 At. salpetersaurem Eisenoxydul und 1 At. salpetersaurem Ammoniak. Die Bildung dieses letzteren Salzes wird durch Anwendung von Schwefeleisen verhindert, indem sich dann der Schwefel mit dem freiwerdenden Wasserstoff vereinigt.

Phosphorsaures Eisenoxydul. 1. *Neutrales*, $\dot{Fe}^2\ddot{\dot{P}}$. Es ist in Wasser unlöslich, und man erhält es, wenn das schwefelsaure Oxydulsalz mit einem phosphorsauren Salze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist weiss, nimmt aber an der Luft eine blaue Farbe an und wird dunkelblau. Diese Veränderung rührt davon her, dass das Eisenoxydul in Eisenoxyd-Oxydul verwandelt wird, wodurch das Salz in ein Dop-

pelsalz von neutralem phosphorsauren Eisenoxydul mit basischem phosphorsauren Eisenoxyd übergeht, $= \dot{Fe}^2\ddot{P} + 2\ddot{F}e\ddot{P}$. Man hat es als Mineral gefunden; war es bei dem Auffinden weiss, so nahm es binnen Kurzem an der Luft eine blaue Farbe an, aber am gewöhnlichsten ist es blau und pulverförmig. Wird eine mit Stickoxyd gesättigte Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit phosphorsaurem Natron gefällt, so entsteht, nach Peligot, ein brauner Niederschlag, der aus 1 At. phosphorsaurem Eisenoxydul und 1 Atom Stickoxyd besteht, $\dot{Fe}^2\ddot{P} + \dot{N}$. An der Luft nimmt er Sauerstoff auf und wird weiss, worauf er eine Verbindung von phosphorsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd enthält. Er ist darum merkwürdig, weil er eine feste Verbindung eines Eisenoxydulsalzes mit Stickoxyd ist.

2. *Halb-basisches*, $\dot{Fe}^3\ddot{P}$. Es kommt, mit Wasser verbunden, als Mineral in blauen prismatischen Krystallen vor (*Vivianit*). Es ist leicht schmelzbar und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Vor'm Löthrohr ist es nicht ohne Zusatz von Natron zu Phosphoreisen reducirbar.

Phosphorsaures Mangan-Eisenoxydul, $\dot{Mn}^4\ddot{P} + \dot{Fe}^4\ddot{P}$, bildet ein schwarzbraunes, dichtes, nicht krystallinisches Mineral, das sogenannte Phosphormangan.

Phosphorigsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}^2\ddot{P}$, ist in Wasser fast unlöslich und schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, welches sich an der Luft bald zu basischem Eisenoxydsalz höher oxydirt. In einem verschlossenen Gefässe erhitzt, zersetzt es sich unter Feuererscheinung und Entwickelung von reinem Wasserstoffgas.

Unterphosphorigsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\dot{P}$, wird durch Auflösen von Eisen in unterphosphoriger Säure erhalten, giebt beim Verdunsten im luftleeren Raume eine grünliche, krystallinische Salzmasse.

Ueberchlorsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\dddot{Cl}$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die sich in der Luft allmählig gelb beschlagen. Die Auflösung oxydirt sich in der Luft wie andere Oxydulsalze und lässt ein basisches Oxydsalz fallen.

Die Verbindungen des Eisenoxyduls mit *Chlorsäure* und *-chloriger Säure* sind noch nicht bekannt.

Jodsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{I}$, erhält man, wenn ein aufgelöstes Eisenoxydulsalz in eine Lösung von jodsaurem Kali oder Natron getropft wird. Es bildet einen fleischrothen Niederschlag, welcher nach Geiger und Walter in Wasser etwas löslich ist, sich aber leicht in schwefelsaurem Eisenoxydul auflöst. Desshalb entsteht beim Eintropfen des jodsauren Alkali's in eine Auflösung des Eisenoxydulsalzes nicht eher ein Niederschlag, als bis das unzersetzte Salz mit jodsaurem Eisenoxydul gesättigt ist. Erhitzt man die Auflösung im überschüssigen Oxydulsalz, so wird Jodsäure zersetzt, es schlägt sich ein basisches Oxydsalz nieder, und Jod wird frei.

Kohlensaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{C}$. Es ist in geringer Quantität im Wasser auflöslich. Man erhält es, sowohl wenn Eisenfeilspäne mit kohlensäurehaltigem Wasser übergossen, als wenn Eisenoxydulsalze mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen werden. Was die Flüssigkeit nicht aufgelöst behalten kann, schlägt sich als ein weisses, in's Grüne fallendes, voluminöses Pulver nieder. An der Luft wird es zersetzt und in ein Oxydhydrat verwandelt. Kohlensaures Eisenoxydul kommt im Mineralreich in Rhomboëdern, ähnlich denen des kohlensauren Kalks, krystallisirt vor (*Spatheisenstein*). Es ist selten weiss, sondern gewöhnlich entweder gelblich oder schwarz von Farbe, und enthält nicht selten kohlensaure Salze von Kalkerde, Manganoxydul und Talkerde. Eine fein strahlige Varietät in kugeligen Formen ist der *Sphärosiderit*. Die meisten eisenhaltigen Mineralwasser enthalten kohlensaures Eisenoxydul, in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst, obgleich sein Gehalt in schwedischen Mineralquellen selten 2 Gran auf 5 Pfund beträgt.

Oxalsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{C}$, wird erhalten, wenn Eisen in Oxalsäure aufgelöst wird. Es bildet theils ein saures und theils ein neutrales Salz. Ersteres schiesst in grünen, prismatischen Krystallen an, die in trockener Luft verwittern; letzteres schlägt sich aus der Auflösung nieder, in dem Maasse, als die Oxalsäure von dem sich auflösenden Eisen gesättigt wird.

Borsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{B}^2$, ist unauflöslich und wird durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Borax erhalten; ein grosser Theil der Säure wird durch Waschen

ausgezogen, und im Allgemeinen äussert die Borsäure eine sehr geringe Verwandtschaft zu den Oxyden des Eisens.

Kieselsaures Eisenoxydul. Man kennt davon zwei Verbindungsstufen. 1. *Zweifach-basisches*, $\dot{Fe}^3\ddot{Si}$, bildet sich beim Frischen des Eisens und beim Schmelzen des Schwarzkupfers, und wird nicht selten in grauen, metallglänzenden Krystallen gefunden. Es ist sehr leicht schmelzbar und wird unter Abscheidung von gallertförmiger Kieselsäure von Säuren zersetzt.

2. *Halb-basisches*, $\dot{Fe}^3\ddot{Si}^2$, kommt bisweilen in den Blasenräumen von Lava vor, und ist *Chlorophaeit* genannt worden. Beim Oeffnen des Blasenraums ist es weiss oder graulich; es oxydirt sich aber bald an der Luft, nimmt dabei Wasser auf, schwärzt sich, quillt auf und zerfällt in Stücke. Diese schwarze, wasserhaltige Verbindung ist ein Doppelsalz von 1 At. neutralem Eisenoxydul-Silicat und 1 At. zweifachbasischem Eisenoxyd-Silicat, $\dot{Fe}\ddot{Si} + \dot{Fe}\ddot{Si}$. Dasselbe kommt auch in der Natur fertig gebildet vor, wie z. B. bei Riddarhytta, Gillinge u. a. O., und enthält dann 6 At. chemisch-gebundenes Wasser. Es wird von den Mineralogen *Hisingrit* genannt. Das basische kieselsaure Eisenoxydul bildet sich zuweilen in den Hohöfen in Gestalt grünlicher, zuweilen durchsichtiger, krystallinischer Blätter. Es ist sehr strengflüssig, und wird von Säuren zersetzt. Es macht einen Hauptbestandtheil der dunkelgrünen Pyroxene, namentlich des Hedenbergits von Tunaberg, so wie mehrerer Granat-Arten und anderer Mineralien aus. *Basisches kieselsaures Eisenoxydul-Manganoxydul* bildet den *Pyrosmalith*, ein in den Eisengruben von Nordmarken vorkommendes, graulichgrünes, in sechsseitigen Prismen krystallisirtes, seltnes Mineral; es enthält eine kleine Menge basisches Eisenchlorid, und entwickelt daher beim Glühen Chlorwasserstoffsäure, worauf sich sein Name bezieht.

Eisenoxydul-Aluminat, $\dot{Fe}\ddot{Al}$, bildet ein spinellartiges Mineral, den *Pleonast*, welcher in schwarzen, glänzenden Octaëdern vorkommt. Er enthält stets eine grössere oder geringere Menge von Talkerde-Aluminat.

Essigsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\bar{A}$, bekommt man, wenn Schwefeleisen in Essigsäure aufgelöst wird. Es schiesst in klei-

nen, grünen, prismatischen Krystallen an, die an der Luft leicht zersetzt werden.

Weinsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\bar{T}$, ist im Wasser schwer auflöslich und bildet ein weisses, pulverförmiges Salz. Man bekommt es in blätterigen Krystallen, wenn man in eine heisse Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eine Auflösung von Weinsäure giesst; das weinsaure Salz schiesst dann während des Abkühlens an. Es enthält, nach Bucholz, 13 Th. Krystallwasser, und wird in 426 Th. kaltem und in 402 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Nach Dulk enthält das weinsaure Eisenoxydul kein Wasser, und braucht bei $+15^{0}$ ungefähr 1200 Th. Wasser, um aufgelöst zu bleiben. Durch Vermischen von Weinsäure mit schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht es nur dann, wenn die Lösungen concentrirt sind.

Weinsaures Kali - Eisenoxydul, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Fe}\bar{T}$, wird erhalten, wenn zweifach - weinsaures Kali mit der Hälfte seines Gewichts Eisenfeilspänen und so viel Wasser gekocht wird, dass sich eine breiartige Masse bildet. Das Eisen oxydirt sich mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und man erhält ein weisses, pulveriges, im Wasser schwer auflösliches Salz, welches sich in der Luft zu Oxydsalz oxydirt, wobei es schwarz wird. Die erhaltene dicke Salzmasse wird vom unaufgelösten Eisen abgegossen und so weit abgedampft, dass man Kugeln daraus formen kann, die getrocknet werden und unter dem Namen *Globuli martiales* oder *Tartarus martialis* bekannt sind. Sie werden als Arzneimittel angewandt, und zwar so, dass man eine Kugel in Leinen bindet und in eine mit Brunnenwasser gefüllte Flasche hängt. Die im Wasser enthaltene atmosphärische Luft verwandelt einen Theil des schwer auflöslichen Oxydulsalzes in leicht auflösliches Oxydsalz, wodurch das Wasser einen geringen Eisengehalt bekommt. Solches Wasser wird dann als ein eisenhaltiges Mineralwasser getrunken. — Weinsaures Kali - Eisenoxydul wird weder von kaustischen, noch kohlensauren Alkalien gefällt.

Citronensaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\bar{C}$, krystallisirt in kleinen Prismen. Dieses Salz wird nicht von Kali gefällt, und frisch gefälltes Eisenoxydul löst sich wieder in citronensaurem Kali auf.

Bernstein-

Bernsteinsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\bar{S}$, ist schwer auflöslich und wird als ein graugrünes Pulver, welches sich an der Luft höher oxydirt, niedergeschlagen. Von überschüssiger Bernsteinsäure wird es zum Theil aufgelöst.

Knallsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\dot{C}y$, scheint, nach E. Davy's Versuchen, nicht in fester Form darstellbar zu sein. Wird ein aufgelöstes Eisenoxydulsalz mit einem aufgelösten knallsauren Salz vermischt, so entsteht ein brauner Niederschlag, indem die Knallsäure zerstört wird, und nun weder im Niederschlag, noch in der Flüssigkeit wieder zu finden ist. Macerirt man dagegen knallsaures Quecksilberoxyd mit Wasser und Eisenspänen, so entsteht, unter Reduction des Quecksilbers, eine gelbe Flüssigkeit, die knallsaures Eisenoxydul enthält, aus welcher kaustisches Kali Eisenoxydul, und salpetersaures Silberoxyd knallsaures Silberoxyd fällt; allein in diesem Zustande besteht es nicht lange, denn bald zeigt sich der erwähnte braune Niederschlag, und wenn er aufgehört hat, sich zu bilden, ist keine Knallsäure mehr zu finden. Kocht man die Flüssigkeit oder verdunstet sie in der Wärme, so wird sie zuerst weinroth, dann schwarzblau und erfüllt sich mit einem schwarzblauen Niederschlag. Nach dem Eintrocknen bleibt eine nicht explodirende braune Masse. In der frisch bereiteten gelben Auflösung bringen Säuren, auch Wasserstoffsäuren, eine tief rothe Farbe hervor, die nach einigen Stunden verschwindet; die Flüssigkeit riecht dann nach Blausäure und Knallsäure.

Selensaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{S}e$. Es bildet sich, unter Wasserstoffgas-Entwickelung, beim Auflösen von Eisen in verdünnter Selensäure. Beim Verdunsten der Auflösung krystallisirt ein Salz, welches in allen Stücken dem schwefelsauren Eisenoxydul gleicht, dieselbe Krystallform, dieselbe Farbe, denselben Wassergehalt hat.

Selenigsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{S}e$, entsteht, wenn ein neutrales selenigsaures Salz mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes gemischt wird. Es schlägt sich mit weisser Farbe nieder, aber es wird von der Luft höher oxydirt, bald darauf grau und endlich gelb. Uebergiesst man es mit Chlorwasserstoffsäure, so wird es aufgelöst, aber der Wasserstoff wird auf Kosten der selenigen Säure oxydirt, es schlägt sich

Selen nieder und man bekommt in der Auflösung Eisenchlorid mit freier seleniger Säure gemischt. Das Eisen wird von der selenigen Säure nicht aufgelöst; es überzieht sich bald mit einem kupferähnlichen Häutchen von Selen, und es hört alle Einwirkung auf.

Tellursaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{T}e$, ist ein weisser Niederschlag, der fast augenblicklich grüngrau, und zuletzt rostfarben wird.

Tellurigsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{T}e$, fällt flockig und gelbgrau nieder.

Arseniksaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}^2\ddot{A}s$, schlägt sich in Form eines weissen Pulvers nieder, welches, an der Luft gelassen, dunkel wird und endlich eine schmuziggrüne Farbe annimmt. Das Oxydul verwandelt sich dabei zu Eisenoxyd-Oxydul, und das Salz wird ein Doppelsalz, welches dem entsprechenden phosphorsauren Salze gleicht. Neutrales arseniksaures Eisenoxydul mit Krystallwasser kommt als Mineral vor; es bildet kleine, klare, blaugrüne Krystalle in regelmässigen Octaëdern. Es hat den Namen *Skorodit* erhalten. Wird das neutrale Salz in Destillationsgefässen erhitzt, so nimmt es eine dunkelgraue Farbe an, es sublimirt sich arsenige Säure und das Eisenoxydul wird auf Kosten der Arseniksäure höher oxydirt. Arseniksaures Eisenoxydul ist zum geringen Theil in kaustischem Ammoniak auflöslich. Die Auflösung wird an der Luft grün.

Arsenigsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}^2\ddot{A}s$, ist ein weisser, auch in kaustischem Ammoniak auflöslicher Niederschlag.

Chromsaures Eisenoxydul kann nicht dargestellt werden, weil das Eisenoxydul zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft besitzt, als die Chromsäure, und diese also sogleich zu Chromoxyd reducirt.

Chromoxyd-Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{C}r$, gemengt mit $\dot{Mg}\ddot{A}l$, macht den *Chromeisenstein* aus, ein schwarzes, schweres, meist in derben Massen vorkommendes Mineral. Zuweilen findet man es in regulären Octaëdern krystallisirt, gleich dem Magneteisenstein und den spinellartigen Mineralien, die alle nach derselben Formel zusammengesetzt sind.

Vanadinsaures Eisenoxydul. Das *neutrale*, $\dot{Fe}\ddot{V}$, ist ein dunkel graubrauner Niederschlag, so unähnlich den vana-

dinsauren Salzen, dass man vermuthen kann, er bestehe eigentlich aus einem basischen vanadigsauren Eisenoxyd. Auch wird er von Chlorwasserstoffsäure mit grüner Farbe aufgelöst. Das *zweifach-saure* Salz schlägt sich dunkelgrün nieder, und verändert bald seine Farbe; die Flüssigkeit wird grün, der Niederschlag wird graugrün und nach 24 Stunden krystallinisch.

Molybdänsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{Mo}$, ist im Wasser unauflöslich und, nach Scheele, dunkelbraun von Farbe.

Wolframsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{W}$, ist unauflöslich.

Wolframsaures Manganoxydul - Eisenoxydul, $\dot{Mn}\ddot{W} + 3\dot{Fe}\ddot{W}$, ist ein im Mineralreich vorkommendes Doppelsalz, angeschossen in grossen, schweren, schwarzen, glänzenden Krystallen. Es wird von den Mineralogen *Wolfram* genannt, wovon man nachher den Namen des Metalles ableitete. Das Eisenoxydul enthält darin 3mal den Sauerstoff des Manganoxyduls. Wird dieses Salz als feines Pulver mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermischt, so löst diese einen Theil der Basen auf und hinterlässt ein saures Salz, welches von der Säure nicht weiter zersetzt wird.

Antimonsaures und *antimonigsaures Eisenoxydul* sind weisse Niederschläge, die an der Luft gelb werden.

Titansaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{Ti}$, bildet ein Mineral, das *Titaneisen*. Es ist schwarz, schwer, halb metallglänzend, magnetisch, und findet sich theils in derben Massen, theils in Körnern im Sande von Flüssen und vulkanischen Gebirgsarten (Iserin, Nigrin), am seltensten krystallisirt. Es hat dieselbe Krystallform wie das Eisenoxyd, welches ihm auch häufig in variirender Menge beigemischt ist. Mosander hat gezeigt, dass die Möglichkeit dieser isomorphen Vermischung darin ihren Grund hat, dass die atomistische Zusammensetzung beider gleich ist, nämlich 2 Atome Radikal und 3 At. Sauerstoff; denn da Eisen und Titan isomorph sind, ersetzt 1 At. Titan in dem ersteren 1 At. Eisen in dem letzteren.

Tantalsaures Manganoxydul - Eisenoxydul, $\dot{Mn}\ddot{Ta} + \dot{Fe}\ddot{Ta}$, ist ein seltnes Mineral, der *Tantalit*. Er ist schwarz, schwer und bisweilen krystallisirt. Noch seltener ist eine Verbindung des Tantaloxyds mit diesen Oxydulen, welche, mit dem Tantalit, bei Kimito in Finland, gefunden worden ist;

sie unterscheidet sich von letzterem durch ihr grösseres specifisches Gewicht, welches bis zu 7,6 bis 7,9 geht, während das des Tantalits selten bis zu 7,0 geht, so wie auch durch ihr zimmtbraunes Pulver, das bei dem Tantalit kaffeebraun ist. Diese Verbindungen werden auf nassem Wege von keiner Säure, und im Schmelzen nicht von kohlensaurem Alkali angegriffen. Die beste Art, sie zu zersetzen, ist, dieselben als feines Pulver mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammenzuschmelzen, wie ich bei der Darstellung der Tantalsäure angeführt habe.

2. Eisenoxydsalze.

Schwefelsaures Eisenoxyd. 1. *Neutrales*, $\ddot{F}e\ddot{S}^3$. Dieses Salz kommt, nach der Angabe von Meyen, natürlich in Chili, im Distrikt Copiapo, Provinz Coquimbo, in einem sehr mächtigen Lager vor. Theils ist es in regulären 6seitigen Prismen mit 6seitiger Zuspitzung und gerade angesetzter Endfläche krystallisirt, theils bildet es eine feinkörnige Masse. Es ist farblos und enthält, nach H. Rose, 29,98 Proc. oder 9 Atome Krystallwasser. Es ist in Wasser löslich und giebt nach dem Abdampfen Krystalle von einer anderen Form und vielleicht von anderem Wassergehalt. Dieses natürlich vorkommende Salz enthält unbedeutende Einmengungen von schwefelsaurer Kalk-, Talk- und Thonerde, und wahrscheinlich auch Ammoniak, da Rose einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure ohne entsprechende Basis fand, und Spuren von Ammoniak überall in der Natur das Eisenoxyd begleiten. Künstlich erhält man dieses Salz, wenn das Oxydulsalz mit halb so viel Schwefelsäure, als es enthält, gemischt, bis zum Kochen erhitzt und mit kleinen Portionen Salpetersäure gemischt wird, so lange eine Gasentwickelung stattfindet. Man erhält es auch, wenn Eisenoxyd mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und wohl umgerührt wird, wobei die Masse heiss wird. Man erhitzt darauf das Gemenge ein wenig, um die überflüssige Säure zu verjagen. Das Salz wird mit rother Farbe im Wasser aufgelöst und lässt nach dem Abdampfen eine hellgelbe, zerfliessende Salzmasse zurück. In diesem Zustande enthält es gewöhnlich einen Ueberschuss an Säure, weil die Säure nicht vollkommen vom Oxyde gesättigt wurde; man erhitzt es desshalb gelinde, bis alle freie Schwefelsäure

bei einer nicht zum Glühen gehenden Temperatur verjagt ist. Es bleibt dann ein weisses Pulver zurück, welches das neutrale Salz ist, das sich nicht selten eben so schwierig im Wasser auflöst, wie gebrannter Alaun, und sehr lange fortgesetzte Digestion bedarf, um vollkommen aufgenommen zu werden. Seine Auflösung ist rothgelb, und giebt nach dem Abdampfen einen rothgelben Syrup, der sich in Alkohol auflöst. In concentrirter Schwefelsäure ist es ganz unauflöslich. Der weisse Niederschlag, der sich in den Schwefelsäure-Fabriken bei dem Einkochen der Schwefelsäure absetzt, und den man lange für schwefelsaures Bleioxyd hielt, besteht, nach Bussy und Lecanu, fast nur aus diesem Salz. Von Schwefelwasserstoffgas wird es, unter Fällung von Schwefel, in Oxydulsalz verwandelt. Wird seine Auflösung mit Eisenfeilspänen digerirt, so wird es nur theilweise in Oxydulsalz verwandelt, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt und ein basisches Oxydsalz gefällt wird. Das wasserfreie Salz wird mit grösserem Vortheil als ein anderes Salz zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure durch trockne Destillation angewendet.

2. *Halb - basisches schwefelsaures Eisenoxyd*, $\dot{F}e\ddot{S}^2$. Man erhält es, nach Maus, wenn man Eisenoxydhydrat lange mit einer concentrirten Auflösung des neutralen Salzes digeriren lässt. Es bildet sich eine dunkelrothe Auflösung von rein zusammenziehendem Geschmack, die zu einer gummiartigen Salzmasse eintrocknet. Kocht man die Auflösung oder verdünnt sie mit vielem Wasser, so zersetzt sie sich in neutrales Salz, welches aufgelöst bleibt, und in ein niederfallendes basisches. — Nach H. Rose soll ein eben so zusammengesetztes Salz mit dem oben erwähnten natürlichen vorkommen, in Gestalt kugelförmiger Ueberzüge, die aus kurzen, faserigen, concentrisch zusammengefügten Individuen bestehen, die etwa eine Länge von 2 — 3 Linien haben und nur lose zusammenhängen. Die Farbe dieses Salzes ist schmuzig gelblich grün, und es ist seidenglänzend. Seine Zusammensetzung fand Rose $= 2\dot{F}e\ddot{S}^2 + 21\dot{H}$. Indessen da das künstlich dargestellte halb - basische Salz in Wasser löslich ist, das eben erwähnte aber von kaltem Wasser zersetzt wird, so möchte wohl das von Rose untersuchte natürliche Salz ein Gemenge von zwei Verbindungen enthalten, wie auch aus dem

ungewöhnlichen Verhältniss zwischen der Anzahl der Wasser- und der Salz-Atome hervorzugehen scheint.

Rose fand ferner, zusammen mit dem vorhergehenden, ein anderes basisches Salz, welches das natürliche neutrale in Gestalt von Krusten überkleidet, worauf kleine, dünne, durchscheinende 6seitige Tafeln von gelber Farbe und starkem Perlmutterglanz sitzen. Diese fand Rose zusammengesetzt aus 2 At. Eisenoxyd, 5 At. Schwefelsäure und 18 At. Wasser, $= \ddot{F}e^2\ddot{S}^5 + 18\dot{H}$. Auch dieses kann ein neutrales Salz sein, welches eine geringe Menge eines basischen einschliesst, wovon es Farbe und Undurchsichtigkeit hat.

3. *Zweifach-basisches schwefelsaures Eisenoxyd*, $\ddot{F}e\ddot{S} = \ddot{F}e\ddot{S}^3 + 2\ddot{F}e$, entsteht, nach Soubeiran, wenn das weiter unten zu erwähnende basische Doppelsalz von Schwefelsäure, Kali und Eisenoxyd, in Wasser aufgelöst und die Lösung erhitzt wird. Es entsteht ein flockiger, rothgelber Niederschlag, der nach Soubeiran's Analyse aus 55,5 Eisenoxyd, 25,5 Schwefelsäure und 19 Wasser besteht, was sich der Formel $\ddot{F}e\ddot{S} + 3\dot{H}$ nähert.

4. *Fünffach-basisches schwefelsaures Eisenoxyd*, $\ddot{F}e^2\ddot{S} = \ddot{F}e\ddot{S}^3 + 5\ddot{F}e$, ist das rostfarbene Salz, welches sich niederschlägt, wenn sich eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul an der Luft oxydirt. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoff halb so gross ist, als der des Oxyds, und das also, je nachdem man die Formel so oder so schreibt, 3 oder 9 Atome ausmacht. Dasselbe basische Salz erhält man auch, wenn aufgelöstes schwefelsaures Eisenoxyd unvollständig durch Alkali gefällt wird. Es sieht aber dann anders aus, ist roth, flockig und halb gallertförmig.

Schwefelsaures Kali-Eisenoxyd, (Eisen-Alaun) $\dot{K}\ddot{S}$ $\ddot{F}e\ddot{S}^3$. Man erhält dieses Doppelsalz, wenn beide Salze mit einander vermischt und zur Krystallisation abgedampft werden. Das Salz ist in Form, Farbe und Geschmack dem Alaun so ähnlich, dass es durch diese Kennzeichen nicht von gewöhnlichem Alaun unterschieden werden kann; auch enthält es dieselbe Atomenanzahl von Basis, Säure und Wasser; man erkennt es aber sogleich daran, dass Alkalien daraus Eisenoxyd und nicht Thonerde niederschlagen. Es ist dieses jener Eisen-

oxyd-Alaun, welcher, indem er zugleich mit dem gewöhnlichen Alaun anschiesst, dessen schlimmste Verunreinigung ausmacht. In Berlin hat man angefangen, den Eisenoxyd-Alaun für den Bedarf der Färbereien im Grossen zu bereiten.

Schwefelsaures Kali und halb-basisches schwefelsaures Eisenoxyd, $2\dot{K}\ddot{S} + \ddot{F}e\ddot{S}^2$. Mischt man kaustisches Kali in kleinen Antheilen zu einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so lange als sich noch der Niederschlag wieder auflöst, so scheidet sich, nach Maus, allmählig ein Salz in kleinen gelbbraunen Krystallen ab. Löst man es mit Hülfe der Wärme in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd auf, so krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in kurzen sechsseitigen Prismen. Beim gelinden Erwärmen verwittern dieselben, ohne weder Form noch Glanz zu verlieren. Dieses Doppelsalz enthält 20,8 Th. Eisenoxyd, 23,1 Kali, 41,7 Schwefelsäure und 14,4 Wasser. Der Wassergehalt beträgt 6 Atome. Dieses Salz erhält man sehr oft, wenn man versucht, Eisenoxyd-Alaun aus solchem schwefelsauren Eisenoxyd hervorzubringen, welches durch Erhitzen des Oxyds mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde; seine Bildung lässt sich dann nicht durch Zusatz von freier Schwefelsäure verhindern, und oft erhält man keine Spur von Eisenoxyd-Alaun.

Basisches Doppelsalz von halb-schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali in anderer Proportion. Tropft man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd kohlensaures Kali, indem man nicht so viel zusetzt, dass der sich bildende Niederschlag aufhört, sich wieder aufzulösen, und vermischt nun die klare Flüssigkeit mit Alkohol, so schlägt sich, nach der Angabe von Soubeiran, ein hell rothgelbes Salzpulver nieder, welches von Wasser mit dunkelrother Farbe aufgelöst wird. Lässt man diese Auflösung eine Zeit lang stehen, oder erhitzt sie, so setzt sie das oben erwähnte basische Salz ab, welches aus 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Schwefelsäure besteht. Das mit Alkohol gefällte Salz besteht, nach Soubeiran's Analyse, aus 11,3 Kali, 26,7 Eisenoxyd, 38,0 Schwefelsäure und 24,0 Wasser (Verlust 1,0). Diese Zahlen entsprechen 2 At. Kali, 3 At. Eisenoxyd, 8 At. Schwefelsäure und 20 At. Wasser, und könnten durch $2\dot{K}\ddot{S} + 3\ddot{F}e\ddot{S}^2 + 20\dot{H}$ repräsentirt werden. Soubeiran berechnet die Zusammen-

setzung zu 1 At. Kali, $1\frac{1}{3}$ At. Eisenoxyd und 4 At. Schwefelsäure, was jedoch nicht so gut, als die obige Formel, mit den durch die Analyse gefundenen Quantitäten übereinstimmt. Die Bildung des basischen Salzes durch Erwärmung ist nicht erklärbar, woraus ich schliesse, dass die Analyse dieses Salzes, oder des bei seiner Erwärmung entstehenden basischen Salzes, ungeachtet der Uebereinstimmung mit der Formel, nicht richtig sei.

Schwefelsaures Ammoniak-Eisenoxyd, $\dot{N}H^4\ddot{S} + \ddot{F}e\ddot{S}^3$. Es ist ein dem Eisenoxyd-Alaun vollkommen ähnliches Salz, das sich zu diesem wie der Ammoniak-Alaun zum Kali-Alaun verhält. Auch dieses Salz ist in seiner Zusammensetzung dem entsprechenden Thonerdesalz so absolut ähnlich, dass bei Austauschung des Eisens mit Aluminium das Thonerdesalz mit seinem richtigen Gehalt an Krystallwasser entsteht.

Schwefelsaures Ammoniak mit halb-basischem schwefelsauren Eisenoxyd, $2\dot{N}H^4\ddot{S} + \ddot{F}e\ddot{S}^2$, ist von Maus entdeckt, der es auf dieselbe Weise wie das entsprechende Kalisalz erhielt, indem er Ammoniak statt Kali anwendete. Es gleicht dem Kalisalz sowohl hinsichtlich der Krystallform als in dem übrigen Verhalten. Maus fand darin 10,30 Ammoniak, 23,75 Eisenoxyd, 49,2 Schwefelsäure und 16,75 Wasser, welches letztere 6 Atome ausmacht, oder eben so viel wie im Kalisalz. Allein da Ammoniumsalze, die mit wasserfreien Kaliumsalzen isomorph sind, 1 At. Wasser enthalten, welches zur Basis gehört, so scheint die Krystallform anzudeuten, dass die Analyse 1 At. Wasser zu wenig gegeben habe.

Die Schwefelsäure giebt mit Eisenoxyd und Ammoniak noch ein *basisches Salz*. Ich erhielt dasselbe, als Eisen in einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure aufgelöst und die neutralisirte Auflösung in der Luft stehen gelassen wurde, wobei sich Ocher absetzte. Dieser Ocher gleicht, dem Ansehen nach, dem einfachen basischen Oxydsalze, aber er unterscheidet sich davon durch die, fast an Unauflöslichkeit gränzende Schwerauflöslichkeit in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und dadurch, dass er von kaustischem Alkali nicht zersetzt wird. In der Destillation giebt er zuerst Wasser und Ammoniak, und dann schweflige Säure. Man sieht leicht ein, dass das Ammoniak in diesem Salze

durch gleichzeitige Zersetzung des Wassers und der Salpetersäure entstanden ist.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd, $\dot{Fe}\ddot{S} + \ddot{Fe}\ddot{S}^3$, erhält man, wenn das neutrale Oxydulsalz der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, so lange als noch Ocher entsteht, wobei man eine dunkelrothgelbe Auflösung bekommt, die nach dem Abdampfen nicht mehr krystallisirt, sondern eine dunkelbraune, syrupähnliche Masse bildet, die von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe ohne Einmischung von Grün oder Roth niedergeschlagen wird; ein Umstand, welcher diese Klasse von Eisensalzen charakterisirt. Digerirt man in verschlossenen Gefässen den erhaltenen Niederschlag mit einem Ueberschuss des Salzes, so wird das Oxydul aufgenommen, und es bildet sich Oxydhydrat, welches eine gelbe Farbe annimmt. In der Kupfergrube zu Fahlun ist ein rothes Salz in grossen Stalaktiten gefunden worden, welches aus kleinen, durchscheinenden Krystallen gebildet und mechanisch mit schwefelsaurer Talkerde vermengt war. Bei der Analyse dieses Salzes fand ich, dass es Eisenoxyd-Oxydul zur Base hatte; aber dass die Schwefelsäure dann nicht hinreichend war, um ein neutrales Salz zu geben, sondern nur 2mal so viel Sauerstoff, als die zusammengesetzte Basis enthielt, und dessen ungeachtet war dieses Salz im Wasser auflöslich. Es enthält zugleich Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 3mal so viel als der der Basis beträgt, $= \dot{Fe}^3\ddot{S}^2 + 3\ddot{Fe}\ddot{S}^2 + 36\dot{H}$.

Unterschwefelsaures Eisenoxyd, $\ddot{Fe}\ddot{\ddot{S}}^3$. Es ist mit rother Farbe in Wasser löslich. Unterschwefelsäure, mit Eisenoxydhydrat digerirt, neutralisirt sich nicht damit, auch bei noch so grossem Ueberschuss des letzteren. Dasselbe verwandelt sich in basisches Salz, welches, nach Heeren, aus 66,99 Oxyd, 8,25 Säure und 21,76 Wasser besteht.

Salpetersaures Eisenoxyd, $\ddot{Fe}\ddot{N}^3$. Es entsteht, wenn Eisen in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet eine rothbraune, im Wasser und Alkohol leicht auflösliche Salzmasse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. In einer höheren Temperatur wird es zersetzt und bildet ein basisches Salz, welches bei einem noch höheren Wärmegrade vollkommen zerstört wird und Eisenoxyd hinterlässt. Vauquelin liess concentrirte Salpetersäure einige Monate mit Hammer-

schlacke in Berührung stehen, und fand nach Verlauf dieser Zeit farblose Krystalle, in Form rechtwinkliger, vierseitiger Prismen, die an der Luft zu einer rothbraunen Flüssigkeit zerflossen und die von Alkali mit rother Farbe niedergeschlagen wurden. Ein *basisches Salz* bekommt man, wenn salpetersaures Eisenoxyd mit Alkali unvollkommen ausgefällt, wenn eine verdünnte, völlig neutrale Auflösung gekocht, oder wenn salpetersaures Eisenoxyd mit mehr Eisen, als es auflösen kann, digerirt wird. Es ist gallertartig und zum Theil in ganz reinem Wasser auflöslich, so dass es auf dem Filtrum nicht ausgewaschen werden kann, sondern eine rothe Flüssigkeit giebt, die äusserst schwer zu filtriren ist. Die Salpetersäure scheint ausserdem ein Salz mit noch grösserem Ueberschuss von Oxyd, oder was wir ein überbasisches Salz nennen, geben zu können; dieses ist aber nicht genau untersucht. Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit überschüssigem kohlensauren Kali niedergeschlagen wird, so löst sich der Niederschlag wieder im Alkali auf, und man bekommt eine rothe Auflösung, die *Stahl's alkalische Eisentinktur* genannt zu werden pflegt.

Phosphorsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e^2\ddot{P}^3$, bekommt man, wenn die Auflösung eines Oxydsalzes mit einem phosphorsauren Salze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist ein weisses, im Wasser unauflösliches Pulver, welches sich im Trocknen nicht verändert, und welches im Glühen einen Theil Wasser verliert und braun wird. In Säuren wird es leicht aufgelöst. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es zur aschgrauen Kugel, und bei einer höheren Temperatur, von Fluss bedeckt, wird es von der Kohle zu Phosphoreisen reducirt. Dieses Salz kommt bisweilen in Eisenerzen vor, die dadurch verdorben werden, weil es im Hohofen leicht zu Phosphoreisen reducirt wird, welches mit dem ausgeschmolzenen Roheisen sich verbindet und ein kaltbrüchiges Stabeisen giebt. Durch die Versuche von C. D. af Uhr ist es entschieden, dass ein Eisenerz, welches phosphorsaure Kalkerde enthält, durch besondere Sorgfalt bei dem Eisenprozesse und durch eine passende Beschickung, ein brauchbares Stabeisen geben kann; aber enthält es zugleich phosphorsaures Eisen, so ist es unmöglich, dieses zu verbessern. Das Eisensalz kommt nicht im Magneteisen selbst, sondern in dessen Gangart vor. Man kann daher das

Eisenerz von diesem Salze völlig befreien und mit dem Magnet abscheiden. Digerirt man dann die feingepulverte Gangart einige Tage bei einer Wärme von + 20° mit reiner, vorher mit 30 bis 40 Theilen ihres Gewichts Wasser verdünnter Salpetersäure, und dampft die Auflösung dis zur Trockne oder zum Verjagen der freien Säure ab, so bekommt man einen weissen, gallertartigen Rückstand, woraus das Wasser die salpetersauren Erden auflöst und das phosphorsaure Eisenoxyd als ein weisses Pulver zurücklässt. Dieses ist dann gewöhnlich mit etwas Kieselsäure vermischt, wovon es durch Auflösung in Salpetersäure befreit werden kann. Ein *basisches* Salz bekommt man, wenn das neutrale Salz mit kaustischem Kali digerirt wird, wobei ein rothes, dem Eisenoxyd gleichendes Pulver zurückbleibt, welches durch mehr Alkali nicht verändert wird.

Phosphorigsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e^2\ddot{P}^3$. Es fällt nieder bei Vermischung eines Eisenoxydsalzes mit einem phosphorigsauren Alkali; indessen scheidet sich der grösste Theil erst beim Kochen der Flüssigkeit ab. Es ist weiss, pulverförmig und zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung.

Unterphosphorigsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\dot{P}^3$. Es ist weiss und in überschüssiger Säure wenig löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Eisenoxyd nicht zu Oxydul reducirt; lässt man aber das Gemisch kochen, so entsteht unterphosphorigsaures Eisenoxydul, welches sich auflöst, und basisches phosphorsaures Oxydsalz, welches zurückbleibt.

Chlorsaures Eisenoxyd, $\ddot{\ddot{F}}e\dot{\dot{C}}l^3$, entsteht, wenn durch in Wasser vertheiltes Eisenoxydhydrat Chlorgas geleitet wird. Das Hydrat löst sich zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf, die nicht weiter untersucht ist.

Jodsaures Eisenoxyd, $\ddot{\ddot{F}}e\dot{\dot{J}}^3$, ist ein weisses Pulver, welches, nach Geiger, 500 Th. Wasser zur Auflösung bedarf. Beim Kochen setzt die Auflösung ein basisches Salz ab und wird sauer.

Kohlensaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{C}^3$. Dieses Salz bildet sich und existirt momentan, wenn ein neutrales Eisenoxydsalz mit kohlensaurem Alkali vermischt wird. Der Niederschlag bildet sich im ersten Augenblick ohne Gasentwickelung, allein bald sieht man diese in den Flocken anfangen, die davon zerrieben

werden. Dieses Salz kann aber als Doppelsalz bestehen. Zweifach-kohlensaure Alkalien lösen Eisenoxydhydrat auf und geben damit rostgelbe oder rothe Auflösungen, welche bei dem Abdampfen das Eisensalz behalten, und die nur durch Zusatz von kaustischem Alkali oder durch Glühen von Eisengehalt befreit werden können. Metallisches Eisen wird mit Wasserstoffgas-Entwickelung von concentrirten Auflösungen von zweifach-kohlensauren Alkalien aufgelöst, und die Auflösung wird in der Luft sehr schnell gelb.

Oxalsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{C}^3$, ist ein schwer auflösliches, gelbes Pulver, welches man durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit einem oxalsauren Salze erhält. Es fällt sehr langsam zu Boden und ein Theil des Salzes bleibt in der Auflösung zurück. Durch einen Ueberschuss von Oxalsäure ist es noch auflöslicher, so dass man es dann in kleinen, grüngelben Prismen krystallisirt erhalten kann. Wird eine saure Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd dem directen Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt, so zersetzt sich das Salz nach Döbereiner's Beobachtung, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, die nicht eher aufhört, als bis der ganze Salzgehalt in Oxydulsalz übergegangen ist, welches sich allmählig in gelblichen Körnern absetzt.

Borsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{B}^3$, ist ein unauflösliches, gelbliches Pulver, welches bei dem Brennen braun wird und in einer höheren Temperatur zu einem Glase schmilzt.

Kieselsaures Eisenoxyd ist für sich unbekannt, es kommt aber öfters als Doppelsalz im Mineralreich vor; mit kieselsaurer Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul bildet es die *Granaten*. Mit kieselsaurem Natron bildet es ein seltnes, in schwarzen Prismen krystallisirtes Mineral, den *Achmit*, $= 3\ddot{N}a\ddot{S}i + 2\ddot{F}e\ddot{S}i^2$.

Essigsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\bar{A}^3$, erhält man, wenn Eisenoxydhydrat in Essig aufgelöst, oder wenn schwefelsaures Eisenoxyd mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen wird. Es bildet eine rothe Auflösung, die durch Abdampfen in eine braune zerfliessende Gallerte verwandelt wird. Dieses Salz giebt sein Eisenoxyd leicht ab und wird deswegen in den Kattundruckereien angewendet. Man pflegt es daselbst aus dem Essig zu bereiten, welchen man bei der Destillation von Holz

bekommt. Das Eisen wird beinahe bis zum Sättigungspunkt aufgelöst, und man lässt darauf die Auflösung sich in der Luft oxydiren. Essigsaures Eisenoxyd wird in Essigäther aufgelöst, und diese Auflösung, mit Alkohol gemischt, wird als Arzneimittel angewendet. *Basisches essigsaures Eisenoxyd* ist ein unauflösliches, gelbes Pulver, welches sich aus dem neutralen Oxydulsalz niederschlägt, wenn es an der Luft oxydirt wird.

Weinsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\bar{T}^3$, ist leicht auflöslich und trocknet zur braunen Gallerte ein. Von kaustischem Alkali wird es nur unvollkommen niedergeschlagen, und es giebt dann ein basisches Salz; aber es bleibt ganz unverändert, wenn es einen hinreichenden Ueberschuss an Säure besitzt, um mit dem Alkali ein Doppelsalz zu bilden. Das Eisenoxyd kann also aus seinen Auflösungen in Weinsäure nur von Cyaneisenkalium und von Sulfhydraten niedergeschlagen werden.

Weinsaures Kali-Eisenoxyd, $\dot{K}\bar{T} + \ddot{F}e\bar{T}^3$, erhält man durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in zweifach-weinsaurem Kali. Dampft man die Auflösung ab, so bekommt man eine syrupdicke Masse, die nicht krystallisirt und die ziemlich leicht in Alkohol aufgelöst wird. Dulk versuchte, weinsaures Kali-Eisenoxydul so lange mit Wasser zu digeriren, bis das Oxydul in Oxyd übergegangen war, wobei sich ein unlösliches basisches Salz bildet. Wenn die Oxydation beendigt ist, enthält die Lösung 4 At. weinsaures Kali und 1 At. weinsaures Eisenoxyd, in welchem letzteren 1 At. Eisenoxyd mit 1 At. Säure vereinigt ist, $\ddot{F}e\bar{T}$; man hat allen Grund, dieses basische Salz als mit neutralem weinsauren Kali verbunden zu betrachten; ob es aber mit einem oder mehreren Atomen desselben verbunden sei, konnte nicht durch Versuche ermittelt werden, da es sich nicht durch Krystallisation abscheiden liess. — Der Umstand, dass das Doppelsalz von Weinsäure mit Kali und Eisenoxyd, so wie ich es schon angeführt habe, nicht von Alkali niedergeschlagen wird, und also schwerer als andere Eisensalze seinen Eisengehalt abgiebt, ist für die Färberei mit Eisensalzen von grosser Wichtigkeit. Man vermischt daher meistentheils schwefelsaures Eisen mit Weinstein, um dieses Salz hervorzubringen, und die Erfahrung hat gelehrt, dass die Farbe ohne diese Beimischung nicht gleichförmig ausfällt.

Weinsaures Eisenoxydul-Oxyd, $\dot{F}e\bar{T} + \ddot{F}e\bar{T}^3$, erhält man, wenn das schwefelsaure Salz mit weinsaurem Kali niedergeschlagen wird. Es bildet, nach Bucholz, ein braungelbes Pulver, wird in 384 Th. kaltem und 320 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Es enthält 2 Atome chemisch gebundenes Wasser.

Citronensaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\bar{C}^3$, ist eine leicht auflösliche, rothbraune Salzmasse.

Aepfelsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\bar{M}^3$, ist eine im Wasser und Alkohol auflösliche, rothbraune, extraktähnliche Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Ist die Basis vorwaltend, so bildet es einen gelben Ocher, der im Wasser unauflöslich ist.

Bernsteinsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\bar{S}^3$, ist ein dunkelrothes, unauflösliches Pulver. Diese Unlöslichkeit benutzt man zur Scheidung von Eisenoxyd und Manganoxydul, indem das letztere mit dieser Säure ein auflösliches Salz giebt. Hierbei muss aber das Eisen vollkommen in Oxyd verwandelt sein, die Flüssigkeit darf keine freie Säure enthalten, und muss zuvor ganz genau mit Ammoniak neutralisirt sein. Auch darf das anzuwendende bernsteinsaure Salz kein überschüssiges Alkali enthalten. Das gefällte bernsteinsaure Eisenoxyd lässt sich nach dem Trocknen durch Glühen leicht in reines Oxyd verwandeln. Ist die Auflösung, woraus bernsteinsaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird, nicht völlig neutral, so wird zwar das bernsteinsaure Eisenoxyd niedergeschlagen, aber es löst sich während des Waschens wieder auf. Man kann jedoch diesem Umstand durch Aufkochen der Flüssigkeit vor dem Filtriren zuvorkommen.

Ameisensaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\bar{F}^3$, schiesst in kleinen, gelbrothen Nadeln an, ist im Wasser leicht und im Alkohol schwer auflöslich.

Knallsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\dot{C}y^3$, wird durch Kochen von knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Wasser und Eisenfeilspänen erhalten. Es entsteht eine rothbraune Auflösung, die bei dem Abdampfen knallsaures Eisenoxyd in Krystallen absetzt.

Selensaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{S}e^3$, gleicht dem schwefelsauren, sowohl in seinen neutralen als basischen Verbindungen.

Selenigsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\breve{S}e^3$, welches man durch doppelte Zersetzung erhalten hat, ist ein weisses Pulver, das durch Trocknen gelblich wird. Erhitzt giebt es zuerst Wasser und wird roth. Bei einer höheren Temperatur entweicht die Säure und das Oxyd bleibt rein zurück. *Zweifach*, $\ddot{F}e\breve{S}e^6$, erhält man, wenn Eisen in einer Mischung von seleniger Säure mit Salpetersäure aufgelöst wird, ohne jedoch die Säure völlig zu sättigen. Das Salz setzt sich dann während der Abkühlung in blätterigen, unregelmässigen, pistaziengrünen Krystallen an den Wänden des Gefässes ab. *Basisches* bekommt man durch Behandlung eines der vorhergehenden Salze mit kaustischem Ammoniak. Es ist ein gelbes Pulver, welches bei dem Waschen mit durch's Filtrum geht.

Tellursaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{T}e^3$, ist ein blassgelber, flockiger, in überschüssigem Eisenoxydsalz löslicher Niederschlag, der erst nach des letzteren vollständiger Zersetzung beständig wird. Auch wenn er aus der dunkelrothen Auflösung von basischem Eisenchlorid gefällt wird, löst er sich wieder auf, so lange als noch die Flüssigkeit einen gewissen Ueberschuss des basischen Chlorids enthält.

Tellurigsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{T}e^3$, ist ein schön gelber Niederschlag.

Arseniksaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e^2\ddot{A}s^3$, ist ein unauflösliches, weisses Pulver, welches bei dem Erhitzen roth wird und 17,68 Proc. Wasser verliert, was 12 Atome beträgt. Bei angehendem Glühen zeigt es eine schwache Feuererscheinung und erhält darauf eine blassere, bloss gelbliche Farbe. In Säuren wird es aufgelöst. Wird dieses Salz, noch nass, mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst es sich sogleich auf; aber war es trocken, so ist zu seiner Auflösung Digestion nöthig. Die Auflösung ist roth und durchsichtig. An einem lauwarmen Orte sich selbst überlassen, dampft das Ammoniak ab, aber das Eisensalz schlägt sich dabei nicht nieder, sondern die Flüssigkeit, welche jetzt geruchlos ist, erhält sich klar, und trocknet endlich zu einer geborstenen, durchsichtigen, rubinrothen Masse ein. Sie ist ein basisches Doppelsalz. Durch Wasser wird sie zum Theil zersetzt, aber sie wird von Ammoniak aufgelöst. In trockener Destillation giebt sie Wasser, Ammoniakgas und endlich arsenige Säure, wobei eine grüne Masse in der Retorte zurückbleibt.

Halb-basisches arseniksaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{A}s$, wird erhalten, wenn das neutrale Oxydulsalz mit Salpetersäure oxydirt und die Säure abgedampft oder die Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagen wird. Die Säure nimmt in demselben $1\frac{1}{2}$mal so viel Basis als im neutralen Salze auf. Von Ammoniak wird es weder aufgelöst noch zersetzt. Das Ammoniak löst es selbst dann nicht auf, wenn es, in einer Säure aufgelöst, durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen wird. Behandelt man dieses Salz mit kaustischem Kali, so bekommt man ein Salz mit noch grösserem Ueberschuss von Basis, aus welchem die Säure durch einen erneuerten Zusatz von Kali nicht ausgezogen werden kann. Dieses Salz ist, seinem Ansehen nach, dem mit Alkali niedergeschlagenen Eisenoxyd ähnlich. Es enthält 13,4 Proc. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt die Hälfte des im Eisenoxyd befindlichen beträgt, ferner 7 Proc. Säure und 79,6 Proc. Eisenoxyd, dessen Sauerstoffgehalt 10mal so gross als der der Säure ist. Man würde es vielleicht als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat mit überbasischem arseniksauren Eisenoxyd ansehen können. Wird dieses Salz bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so entsteht eine äusserst lebhafte Feuererscheinung, von gleicher Art wie diejenige, welche das Eisenoxyd, das Chromoxyd u. m. a. zeigen. Um sowohl die Arseniksäure als die Phosphorsäure vom Eisenoxyd zu trennen, hat man kein anderes Mittel, als das arseniksaure oder phosphorsaure Salz aufzulösen und dann durch Eintröpfeln in ein Sulfhydrat niederzuschlagen, wobei das Eisen als Schwefeleisen abgeschieden wird und die Säuren in der Flüssigkeit zurückbleiben; oder die Auflösung mit Weinsäure zu vermischen, mit Ammoniak zu übersättigen und mit einem Talkerdesalz zu fällen, wodurch sich arseniksaure Ammoniak-Talkerde abscheidet.

Arseniksaures Eisenoxydul-Oxyd. Ich habe schon angeführt, dass das weisse, neutrale Oxydulsalz in der Luft seine Farbe verändert und grün wird. Diese Verbindung kommt als Mineral in Brasilien vor, und besteht aus neutralem arseniksauren Eisenoxydul, verbunden mit halb-basischem arseniksauren Eisenoxyd, in demselben Verhältnisse zwischen den beiden Oxyden wie im Eisenoxyd-Oxydul. Es ist ein unregelmässig angeschossenes, im Wasser unauflösliches, grünes Salz, welches 15,86 Procent Krystallwasser enthält, dessen Sauerstoff

stoff 6mal der des Eisenoxyduls ist. Seine Zusammensetzung kann durch $\dot{Fe}^2\ddot{A}s + 2\ddot{F}e\ddot{A}s + 12\dot{H}$ ausgedrückt werden. Ein anderes basisches Salz, in welchem das Verhältniss zwischen den Oxyden dasselbe ist, kommt an mehreren Orten in Europa in Würfeln krystallisirt vor und ist desshalb *Würfelerz* genannt worden. Das Oxydulsalz ist halb-basisches und das Oxydsalz zweifach-basisches. Es enthält 19 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff, wie in dem ersteren, 6mal der des Eisenoxyduls ist, $= \dot{Fe}^3\ddot{A}s + 2\ddot{F}e^3\ddot{A}s^2 + 36\dot{H}$.

Chromsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{C}r^3$, ist in Wasser löslich. Nach Maus kann die Chromsäure durch Digestion mit Eisenoxydhydrat nicht gesättigt werden; es bildet sich hierbei ein saures Salz, welches zu einer braunen, nicht krystallinischen, im Wasser vollständig löslichen Masse eintrocknet. Die Auflösung ist roth. Nach demselben besteht dieses saure Salz aus 25,06 Eisenoxyd und 74,94 Chromsäure, was sich einem solchen Verhältniss nähert, dass die Säure 4mal den Sauerstoff des Oxyds enthält. — Das *basische* Salz ist ein in Wasser unlösliches, in concentrirten Säuren lösliches, braunrothes Pulver.

Vanadinsaures Eisenoxyd. Das *neutrale*, $\ddot{F}e\ddot{V}^3$, ist ein leichter, strohgelber Niederschlag, in geringer Menge im Wasser löslich, so dass er sich anfangs beim Umrühren wieder auflöst. Das *zweifach-saure* Salz schlägt sich mit derselben Farbe nieder, bekommt aber nach kurzer Zeit ein krystallinisches Ansehen.

Molybdänsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{M}o^3$, ist ein brauner oder dunkelcitronengelber Niederschlag, zersetzbar durch kaustisches Kali.

Antimonsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{S}b^3$, ist blassgelb, unauflöslich.

Titansaures Eisenoxyd. Nach den Versuchen von Liebig und Wöhler entsteht diese Verbindung, wenn man feingeriebenes natürliches Titaneisen mit dem mehrfachen Gewichte Chlorcalcium bei heftiger Hitze zusammenschmilzt, wobei Eisenchlorid entweicht. Die Masse wird mit Wasser behandelt, welches Eisenchlorür und Chlorcalcium auszieht, und alsdann mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche titansauren Kalk und unzersetztes Titaneisen auflöst. Hierbei bleiben

dunkel stahlblaue, stark glänzende, sehr dünne, aber mehr als linienlange Krystallnadeln zurück, welche eine Verbindung von Titansäure mit Eisenoxyd in noch nicht ermittelter Proportion sind. Sie werden weder in Sauerstoffgas noch in Chlorgas bei der Glühhitze verändert, und werden von keiner Säure angegriffen. Von schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali werden sie aufgelöst.

C. Schwefelsalze von Eisen.

Das Eisen bildet mit dem Schwefel zwei Basen, von welchen die eine dem Oxydul und die andere dem Oxyd entspricht. Wir haben demnach hier, wie beim Cerium, Sulfuret und Sesquisulfuret. Viele der vom letzteren gebildeten Salze sind im Wasser auflöslich; in fester Gestalt werden sie bei dem Trocknen oder in Auflösung bei dem Abdampfen auf die Art zersetzt, dass sich Eisenoxyd bildet und ein Eisenschwefelsalz entsteht, das durch Zutritt der Luft nicht verändert wird.

Sulfocarbonat von Eisensulfuret, $\dot{F}e\,\ddot{C}$, bildet eine tief weinrothe Flüssigkeit, die allmählig dunkler wird und in Reflection wie Tinte aussieht. Ueberschuss des Fällungsmittels giebt der Flüssigkeit eine dunklere Farbe; Ueberschuss an Eisenoxydulsalz fällt die Verbindung als ein ganz schwarzes Pulver aus.

Sulfocarbonat von Eisensesquisulfuret, $\dddot{F}e\ddot{C}^3$, bildet einen tief dunkelbraunen Niederschlag, der bald in einen Klumpen zusammenbäckt. Im Wasser ist es ganz unauflöslich, verändert sich nicht bei dem Trocknen und giebt ein umbrabraunes Pulver. In der Destillation giebt er, bei sehr gelinder Hitze, zuerst Schwefelkohlenstoff, und dann bei stärkerer Hitze Schwefel, mit Hinterlassung von Eisensulfuret.

Sulfocyanhydrat von Eisensesquisulfuret, $\dddot{F}e + 3\dot{H}\dot{C}y$, fällt bei Vermischung eines Eisenoxydsalzes mit einem Sulfocyanhydrat nieder. Der Niederschlag ist schwarz, fängt aber nach einigen Augenblicken an, sich zu zersetzen und wird nach und nach weiss, worauf er kein Eisen mehr enthält, in der Flüssigkeit aber Eisen-Sulfocyanür aufgelöst enthalten ist. Die weisse Materie besteht, nach Zeise, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff. Sie schlägt sich sogleich nieder, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz des

Eisenoxydsalzes mit Säure vermischt ist, und bildet, der Borsäure ähnliche, krystallinische Schuppen. Sie wird von Alkohol aufgelöst, die Auflösung röthet Lackmus und wird durch Wasser gefällt. Von Alkali wird sie erst im Kochen aufgenommen, wobei sie zersetzt wird und ein Gemenge von Sulfocyanür und Sulfocyanhydrat bildet.

Sulfotellurit von Eisensulfuret, basisches, $\dot{Fe}^3\dot{\dot{T}}e$, ist ein schwarzer Niederschlag.

Sulfotellurit von Eisensesquisulfuret, basisches, $\dddot{Fe}\,\ddot{Te}$, schlägt sich als eine dunkelbraune, flockige, bald zusammenhängend werdende Masse nieder. Nach dem Trocknen ist sie sehr schmelzbar. In einem Destillationsapparat bis zum Glühen erhitzt, giebt sie Schwefel und hinterlässt eine graue, metallische Masse.

Sulfarseniat von Eisensulfuret, $\dot{Fe}^2\,\ddot{\dot{A}}s$, fällt mit dunkelbrauner, bald völlig schwarz werdender Farbe nieder. Der Niederschlag löst sich mit schwarzbrauner Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit auf. Bei dem Eintrocknen zersetzt sie sich und bekommt dunkle Rostfarbe. Ein Theil des Eisens oxydirt sich dabei, während sich der andere mit dem Schwefel und Arseniksulfid in das folgende Salz verwandelt. Der Niederschlag mit dem neutralen und mit dem basischen Salze verhält sich vollkommen gleich.

Sulfarseniat von Eisensesquisulfuret, $\dddot{Fe}^2\,\dddot{\dot{A}}s^3$, wird durch das neutrale Salz in Gestalt einer schmuzig-grauen, in's Grüne ziehenden, flockigen Masse niedergeschlagen. Im ersten Augenblicke zeigt sich dabei eine dunkelgelbbraune Farbe, was davon herrührt, dass anfangs der Niederschlag vom Fällungsmittel wieder aufgenommen wird. Diese Farbe bleibt beständig, wenn man einen Ueberschuss des Fällungsmittels zusetzt, und verschwindet wieder, wenn ein Ueberschuss des Eisenoxydsalzes hinzukommt. Der Niederschlag wird theilweise in dem Ueberschusse des Fällungsmittels aufgelöst, die Flüssigkeit wird fast schwarz und hinterlässt einen schwarzen Rückstand unaufgelöst. Das basische Eisenschwefelsalz fällt schwerer nieder, es hat aber dieselbe thongraue Farbe wie das neutrale. Beide erhalten sich im Trocknen unverändert und werden graugrün. Sie schmelzen äusserst leicht und lie-

fern bei einer wenig erhöhten Temperatur Schwefel, indem sie sich in, ebenfalls sehr leichtflüssiges, Sulfarsenit verwandeln.

Sulfarsenit von Eisensulfuret, $\dot{Fe}^2\dddot{As}$, bildet einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, welcher sich mit braungelber Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Im Trocknen wird er graubraun und giebt bei dem Zerreiben ein dunkelgrünliches Pulver, das aus Eisenoxyd und dem folgenden Salze besteht. In der Destillation giebt es schweflige Säure, Schwefelarsenik und arsenikfreies Schwefeleisen.

Sulfarsenit von Eisensesquisulfuret, $\dddot{Fe}^2\dddot{As}^3$, bildet einen olivengrünen Niederschlag; die Flüssigkeit ist grünlich. Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn mit schwarzer Farbe auf. Nach dem Trocknen ist er grün und giebt ein schön gelbgrünes Pulver. Er schmilzt sehr leicht, wird durchscheinend und gelblich. Das Pulver des geschmolzenen ist gelbgrünlich, fast wie vor dem Schmelzen. Bei der Destillation wird er in der Rothglühhitze zersetzt und hinterlässt ganz arsenikfreies Schwefeleisen.

Sulfomolybdat von Eisensulfuret, $\dot{Fe}\dddot{Mo}$, ist im Wasser mit schön weinrother Farbe auflöslich, die durch Zutritt der Luft bald dunkler und fast schwarz wird. Bereitet man aus natürlichem Schwefelmolybdän mit Schwefel und kohlensaurem Kali das Kaliumsalz, so erhält man, nachdem dieses grösstentheils ausgelaugt ist, eine mehr oder weniger dunkelgefärbte Auflösung, die endlich, nur gegen eine Lichtflamme gehalten, durchsichtig und rothbraun erscheint. Diess rührt von aufgelöstem Eisensalz her. Wird diese Flüssigkeit bei gelinder Wärme auf einem flachen Gefässe abgedampft, so tritt endlich ein Punkt ein, wo das Kaliumsalz das Eisensalz aus der Flüssigkeit verdrängt, die sich dadurch in eine schwarze Gallert verwandelt. Eine verdünnte Auflösung des Eisensalzes wird bei dem Abdampfen sehr leicht zersetzt und setzt ein blass rostgelbes Pulver ab, in das sich auch das gelatinirende Salz bei dem Eintrocknen verwandelt.

Sulfomolybdat von Eisensesquisulfuret, $\dddot{Fe}\dddot{Mo}^3$, ist ein tief dunkelbrauner Niederschlag, der sich mit schwarzer Farbe in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst, woraus er

sich indess grösstentheils nach 24 Stunden wieder absetzt; wird nicht bei dem Trocknen verändert. Getrocknet ist er schwarz und giebt ein braunes Pulver. In der Destillation giebt er viel Schwefel und hinterlässt eine graue, glänzende Masse, die, dem Ansehen nach, gewöhnlichem grauen Schwefelmolybdän gleicht.

Hypersulfomolybdat von Eisensulfuret, $\dot{Fe}\,''''Mo$, hält sich so lange aufgelöst, als man keinen Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes zusetzt, wobei es sich mit rother Farbe niederschlägt. Das *Sesquisulfuret* fällt sogleich nieder und ist roth.

Sulfowolframiat von Eisensulfuret, $\dot{Fe}\,'''W$, ist mit dunkelgelber Farbe im Wasser löslich.

Sulfowolframiat von Eisensesquisulfuret, $'''Fe\,'''W^3$, schlägt sich in dunkelbraunen, voluminösen Flocken nieder, die bald zu einer leberbraunen Masse zusammenbacken, die sich nicht weiter verändert.

Hyposulfantimonit von Eisensulfuret, basisches, $\dot{Fe}^3\,'''Sb^2$, bildet ein dunkelgraues, krystallinisches Mineral, den *Berthierit*.

XVII. Salze von Kobalt.

Diese Salze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus. Die auflöslichen haben einen zusammenziehenden, wenig metallischen Geschmack; von alkalischen Sulfhydraten werden sie mit schwarzer, von kaustischen Alkalien mit blauer oder grüner, von Kalium-Eisencyanür mit graugrüner, und von kohlensauren Alkalien mit hellrother Farbe niedergeschlagen. Zink schlägt das Kobalt daraus nicht metallisch nieder.

A. Haloïdsalze von Kobalt.

Chlorkobalt, Co$\dot{\text{C}}$l. Es bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wenn Kobalt mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird; man erhält es ebenfalls, wenn Kobaltoxyd in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, oder wenn das Superoxyd mit derselben Säure digerirt wird, wobei sich Chlor entwickelt. Die Auflösung ist roth; aber wenn sie einen grossen Ueberschuss von Säure enthält, oder wenn

sie im concentrirten Zustande erwärmt wird, bekommt sie eine blaue Farbe. Gewöhnlich nimmt sie dann eine grüne Farbe an; aber dieses beweist, dass sie Chlornickel oder Chloreisen enthält. Das Salz schiesst in kleinen, granatrothen Krystallen an, die an der Luft unverändert bleiben. Sie schmelzen in ihrem Krystallwasser und werden vom Alkohol aufgelöst. Dampft man die Auflösung so lange ab, bis sie blau wird, so krystallisirt, nach Proust, ein blaues, wasserfreies Salz daraus. Setzt man das rothe Salz einer höheren Temperatur aus, so entweicht mit dem Krystallwasser eine Portion Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein basisches Salz zurück, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, dass sich wasserfreies Chlorkobalt sublimirt und Kobaltoxyd zurückbleibt. Das sublimirte Salz ist bläulich, wenn es noch warm ist, aber es nimmt während des Abkühlens eine schwache rothe Farbe an. Es fühlt sich fett an, ist sehr voluminös, und wird anfangs äusserst langsam im Wasser aufgelöst; aber der Luft ausgesetzt, zieht es allmählig Krystallwasser an, wird hellroth, und löst sich dann leicht auf. In diesem Falle gleicht es dem wasserfreien Alaun, dem wasserfreien schwefelsauren Eisenoxydul und mehreren ihres Krystallwassers beraubten Salzen. Die Eigenschaft des Chlorkobalts, wenn es Nickeloxyd oder Eisenoxyd enthält, bei dem Erwärmen grün zu werden, hat zur Darstellung einer sogenannten sympathetischen Dinte Veranlassung gegeben, welche im Anfange des Jahres 1700 von Waitz erfunden und später von Hellot beschrieben wurde. Man löst 1 Th. Glanzkobalt in 3 Th. Scheidewasser auf, verdünnt die Auflösung mit 24 Th. Wasser, filtrirt und mischt sie mit 1 Th. Salmiak oder Kochsalz. Wenn man mit dieser verdünnten Kobaltauflösung schreibt, so werden die getrockneten Buchstaben nicht sichtbar, weil die rothe Farbe des Salzes äusserst schwach ist; aber erwärmt man das Papier am Feuer oder auf einem Ofen, so kommt die Schrift mit einer schönen grünen Farbe zum Vorschein. Da das Salz während des Abkühlens an der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht, so verschwinden die Buchstaben. Erhitzt man das Papier zu stark, so nimmt die Schrift eine schwarze Farbe an und verschwindet nicht mehr. Jedesmal, wenn die Schrift erhitzt wird, entweicht etwas Chlorwasserstoffsäure, und es bildet sich basisches Salz, dessen dunkele Farbe die

Schrift nachher leserlicher macht, so dass, wenn der Versuch oft wiederholt wurde, die Schrift mit einer braunrothen Farbe sichtbar wird, die in demselben Verhältniss durch Erwärmen eine weniger schöne grüne Farbe bekommt. Man kann ein Landschaftsgemälde, welches den Winter vorstellt, so ausführen, dass das grüne Laub an den Bäumen und das Gras an der Erde mit dieser Dinte, rothe Beeren und Blumen mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd, gelbe Blumen und Früchte mit Kupferchlorid, und blaue Blumen mit einer Auflösung von eisen- und nickelfreiem essigsauren Kobaltoxyd gemacht werden. Wenn dieses Wintergemälde mit Vorsicht erwärmt wird, so kommt die verborgene Vegetation allmählig zum Vorschein, und es stellt den Sommer vor.

Chlorkobalt-Ammoniak, $Co\dot{C}l + 2\dot{N}H^3$, entsteht, nach H. Rose, wenn das wasserfreie Chlorür in Ammoniakgas gebracht wird. 100 Th. Chlorür nehmen dabei 52,43 Th. Ammoniak auf. Die Verbindung ist röthlich-weiss; Wasser nimmt Salmiak daraus auf und hinterlässt grünes Oxyd.

Bromkobalt, $Co\dot{B}r$, ist in wasserfreiem Zustande grün, schmilzt in der Weissglühhitze und zerfliesst in der Luft zu einer violetten Flüssigkeit, die durch Verdünnung roth wird. Ist sowohl in Alkohol als Aether auflöslich.

Jodkobalt, $Co\dot{I}$, ist mit rother Farbe im Wasser löslich; im Uebrigen nicht weiter bekannt.

Fluorkobalt, $Co\dot{F}$, wird erhalten, wenn Kobaltoxyd in Fluorwasserstoffsäure bis fast zur Sättigung aufgelöst und die Auflösung dann abgedampft wird, worauf das Salz in kleinen, unregelmässigen, rosenrothen Krystallen anschiesst. Es ist im Wasser sehr schwer auflöslich, leichter auflöslich, wenn dieses freie Säure hält, giebt aber, auch bei Abdampfung der sauren Auflösung, keine regelmässigere oder grössere Krystalle. Das Salz enthält 2 Atome Krystallwasser. Wird es mit einer geringen Menge Wassers übergossen, so löst es sich ohne Zersetzung auf, wird es aber mit viel Wasser vermischt oder mit Wasser gekocht, so bleibt ein basisches Salz unaufgelöst und die Flüssigkeit enthält freie Säure. Das *basische Salz* ist ein blassrothes Pulver; es besteht aus 2 At. Fluorür, 2 At. Oxyd und 1 At. Wasser, $= 2(Co\dot{F} + \dot{C}o) + \dot{H}$.

Das *Kalium-* und das *Ammonium-Kobaltfluorür* schiessen in blassrothen, körnigen Krystallen an.

Kieselfluorkobalt, $3CoF + 2SiF^3$, wird durch Auflösung des kohlensauren Salzes in Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten, und schiesst nach dem Abdampfen in hellrothen Krystallen an, die entweder Rhomboëder oder sechsseitige Prismen bilden. Sie enthalten Krystallwasser, dessen Sauerstoff 7mal so viel beträgt, als die Quantität, welche zur Oxydation des Kobalts erforderlich ist.

Cyankobalt, $Co\,Cy$, ist unauflöslich und bildet einen zimmtbraunen Niederschlag. Freie Cyanwasserstoffsäure schlägt aus dem essigsauren Salze den ganzen Kobaltgehalt als Cyankobalt nieder.

Kalium-Kobaltcyanid, $3K\,Cy + Co\,Cy^3$. Nach L. Gmelin, der es entdeckte, erhält man dieses Doppelsalz, indem man Cyankobalt oder kohlensaures Kobaltoxyd in Kalihydrat auflöst und die Auflösung unter beständigem Umrühren mit Cyanwasserstoffsäure neutralisirt; sobald sie nicht mehr alkalisch ist, ohne aber dabei nach Cyanwasserstoffsäure zu riechen, wird sie bis zur Krystallisation abgedampft. Das Salz krystallisirt in blassgelben, klaren, geschobenen 4seitigen Prismen, von derselben Form wie das Kalium-Eisencyanid, mit welchem es auch, nach Gmelin, gleiche Zusammensetzung hat, wie die Formel zeigt. Das Cyankobalt darin enthält also $1\frac{1}{2}$mal so viel Cyan als das vorher erwähnte gewöhnliche Cyanür. Beim Erhitzen verknistert dieses Salz und schmilzt bei verstärkter Hitze, ohne Wasser zu geben, zu einer dunkel olivengrünen Flüssigkeit. — Die Existenz dieses Salzes zeigt, dass das Kobalt eine Klasse von Doppelsalzen habe, analog denjenigen, die durch die Eisencyanüre mit anderen Metallen gebildet werden; indessen sind jene noch nicht untersucht.

Schwefelcyankobalt, $Co\,\overset{''}{C}y$, erhält man, nach v. Grotthuss, wenn eine Auflösung von Schwefelcyankalium in Alkohol mit schwefelsaurem Kobaltoxyd in fester Form gemischt wird, wodurch die in letzterem befindliche Schwefelsäure mit dem Kali sich verbindet und unaufgelöst bleibt, während das Kobaltoxyd sich mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure verbindet und eine schöne saphirblaue Auflösung giebt. Durch langsames Abdampfen kann man das Salz in blauen, prismatischen Krystallen erhalten, die in feuchter Luft zu einer violetten und endlich rothen Flüssi keit zerfliessen. Ihre Auflösung im

Wasser hat eine rosenrothe Farbe, welche durch Verdünnung verschwindet und nur einen unbedeutenden Stich in's Rothe behält. Sie kann als blaue sympathetische Dinte angewandt werden, deren Farbe durch Erwärmen hervortritt. Es wird von Ammoniak aufgelöst, und wenn man die Auflösung abdampft, so setzt sich erst ein blauer Niederschlag ab, aber unter fortgesetztem Abdampfen wird es wiederum aufgelöst und das Ammoniak ausgetrieben.

B. Sauerstoffsalze von Kobalt.

Schwefelsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{S}$, erhält man sowohl wenn Kobaltpulver in kochender, concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, als auch wenn das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure digerirt wird. Die Auflösung des Salzes ist roth; es krystallisirt, nach dem Abdampfen in rothen Krystallen. In 24 Th. kaltem Wasser ist es auflöslich, aber es löst sich nicht in Alkohol auf. Es verwittert an der Luft, verliert in der Wärme sein Krystallwasser, und wird dann rosenroth. Bei strengem und lange fortgesetztem Glühen wird es zersetzt und giebt ein schwarzblaues Oxyd. Nach Mitscherlich's Versuchen enthält es 43,92 Proc. oder 6 Atome Krystallwasser. *Basisches schwefelsaures Kobaltoxyd* bekommt man, wenn das neutrale Salz mit einer Quantität kaustischen Alkali's gemischt wird, die nicht den ganzen Kobaltgehalt niederschlagen kann. Es ist im Wasser unauflöslich und von fleischrother Farbe. Es soll als Mineral krystallisirt vorkommen.

Schwefelsaures Kali-Kobaltoxyd und *schwefelsaures Ammoniak-Kobaltoxyd* bilden zwei rothe Doppelsalze, die hinsichtlich der Krystallform, der Proportionen der Bestandtheile und des Krystallwassers mit den schon erwähnten entsprechenden Doppelsalzen von Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, mit denen sie isomorph sind, übereinstimmen, $= \dot{K}\ddot{S}$ und $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{Co}\ddot{S}$.

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak, $\dot{Co}\ddot{S} + 3\dot{N}H^3$, bildet, nach H. Rose, ein weisses Pulver, welches entsteht, wenn das wasserfreie Salz Ammoniakgas absorbirt. Von Wasser wird es zersetzt, indem basisches schwefelsaures Kobaltoxyd ungelöst bleibt.

Unterschwefelsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\,\ddot{S}$, bildet, nach Heeren, eine rosenrothe, luftbeständige, im Wasser sehr leicht auflösliche Salzmasse mit Krystallwasser.

Salpetersaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\,\ddot{N}$, giebt eine rosenrothe Auflösung, und schiesst nur langsam in kleinen, rothen, prismatischen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit aufnehmen. Die Krystalle schmelzen in der Wärme in ihrem Krystallwasser. Bei fortgesetztem Abdampfen wird das Salz zerlegt, und es setzt sich Superoxyd ab.

Phosphorsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}^2\ddot{P}$, ist unauflöslich und wird in dunkel violetten Flocken niedergeschlagen. Es wird mit einer dunkelen Weinfarbe von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Mischt man 1 Th. reines phosphorsaures Kobaltoxyd auf's Genaueste mit $1\frac{1}{2}$, 2 oder 3 Th. reiner Thonerde, und erhitzt darauf das Gemenge in einem bedeckten Tiegel bis zum vollen Weissglühen, so erhält man eine blaue Farbe, die der mit dem Oxyd hervorgebrachten gleicht, und bei dem Tageslicht an Schönheit und Brauchbarkeit dem Ultramarin nicht nachsteht. Ihre Tiefe hängt von verschiedenen Zusätzen von Thonerde ab, die das färbende Salz verdünnt. Ein nickelfreies Kobaltsalz, eine eisenfreie Thonerde und strenge Hitze sind nöthig, um der Farbe ihre höchste Schönheit zu geben. Diese Farbe wurde von Thénard entdeckt.

Phosphorigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}^2\ddot{P}$, ist ein schwer lösliches, sehr blassrothes Salz, welches bei seiner Bildung durch doppelte Zersetzung fast vollständig niederfällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Feuererscheinung in phosphorsaures Salz.

Unterphosphorigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\dot{P}$. Am besten erhält man es durch Auflösen von Kobaltoxydhydrat in unterphosphoriger Säure. Es ist sehr auflöslich und krystallisirt in grossen, regulären Octaëdern von rother Farbe, die an der Luft verwittern. Sie enthalten 8 At. Krystallwasser. — Lässt man unterphosphorigsaure Kalkerde mit oxalsaurem Kobaltoxyd kochen, so ist die Zersetzung niemals vollständig, und man erhält ein ebenfalls in Octaëdern krystallisirtes gemengtes Salz, welches aber viel mehr verwittert als das vorhergehende und nur 3 Atome Wasser enthält.

Kohlensaures Kobaltoxyd. Das Kobaltoxyd verhält sich zur Kohlensäure wie die Talkerde. Das neutrale kohlensaure Kobaltoxyd wird von Wasser zersetzt, und es entsteht eine Verbindung von basischem kohlensauren Kobaltoxyd mit Kobaltoxydhydrat. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt, möchte aber auf dieselbe Weise wie die kohlensaure Talkerde zu erhalten sein, nämlich durch Auflösen in Kohlensäurewasser und freiwilliges Verdunsten der Kohlensäure. Der Niederschlag, den kohlensaure Alkalien in aufgelösten Kobaltsalzen hervorbringen, ist, die Fällung mag warm oder kalt geschehen, ein blassrothes Pulver, welches, nach Setterberg, aus 70 Kobaltoxyd, 16,5 Kohlensäure und 13,5 Wasser besteht, entsprechend einer Zusammensetzung von 1 At. Kobaltoxydhydrat, 2 At. einfach-basischem kohlensauren Kobaltoxyd und 3 At. Wasser, $= 2\dot{C}o\ddot{C} + 3\dot{C}o\dot{H}$. Setzt man bei der Bildung dieses Niederschlags zweifach-kohlensaures Kali im Ueberschusse zu, so löst es sich mit rother Farbe auf, und es entsteht ein noch nicht in fester Form dargestelltes Doppelsalz, welches im Kochen unter Absetzung des einfachen Kobaltsalzes wieder zersetzt wird.

Kohlensaures Ammoniak-Kobaltoxyd, $\dot{N}H^4\ddot{C} + \dot{C}o\ddot{C}$, bildet eine im Wasser auflösliche Verbindung. Kohlensaures Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd in grosser Menge auf, und die Auflösung bekommt eine tief rothe Farbe. Kaustisches Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd auf, giebt dieselbe Verbindung, aber das Kobaltsalz wird dabei zum Theil zersetzt; das Ammoniak nimmt die Kohlensäure von einem Theil des Oxyds, welches in Hydrat verwandelt wird, auf, und das unzersetzte kohlensaure Oxydsalz wird von dem auf diese Art gebildeten kohlensauren Ammoniak aufgelöst. Durch Abdampfen wird es zersetzt, das Oxyd noch stärker oxydirt und theils mit grüner, theils mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Man bedient sich der Auflöslichkeit des kohlensauren Kobaltoxyds in kohlensaurem Ammoniak, um es dadurch von solchen Metalloxyden zu befreien, die nicht vom Ammoniaksalz aufgelöst werden, z. B. Eisenoxyd, welches jedoch immer eine kleine Portion Kobaltoxyd zurückhält.

Oxalsaures Kobaltoxyd, $\dot{C}o\ddot{\dot{C}}$, ist ein unauflösliches, rosenrothes Pulver, welches in einem Ueberschuss von Oxal-

säure nicht aufgelöst wird, und die Oxalsäure schlägt das Kobaltoxyd aus seinen neutralen Auflösungen nieder. Bei der Destillation wird es zersetzt, giebt Kohlensäure und Wasser, und hinterlässt metallisches Kobalt. Es enthält 19⅔ Proc. oder 2 Atome Wasser. Es löst sich spärlich in kaustischem, reichlicher aber in kohlensaurem Ammoniak auf. Die Auflösung trocknet zur dunkelbraunen Salzmasse ein, welche sich im Wasser wieder auflöst, und Kobaltsäure zu enthalten scheint.

Borsaures Kobaltoxyd ist ein blassrothes Pulver, welches im Feuer zu einem blauen Glase schmilzt.

Kieselsaures Kobaltoxyd ist in einem Kunstprodukt, *Zaffer* genannt, enthalten. War sie durch Behandlung von reinem Kobaltoxyd und fein geschlämmtem Kieselmehl in hinreichend hoher Temperatur bereitet, so hat sie eine dunkelgraue, in's Violette fallende Farbe, und wird von Chlorwasserstoffsäure mit Hinterlassung von gelatinöser Kieselsäure zersetzt. Das indessen, was gewöhnlich Zaffer genannt wird, ist nur ein mechanisches Gemenge von geröstetem Kobalterz und Quarzmehl.

Essigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\bar{A}$, giebt eine rothe Auflösung, die nach dem Abdampfen eine violette, zerfliessende Salzmasse darstellt. Man erhält, nach Ilsemann, eine blaue sympathetische Dinte, wenn 1 Th. reines Kobaltoxyd in 16 Th. destillirtem Essig aufgelöst, bis zu ¾ des Volumens der Flüssigkeit abgedampft, filtrirt, zur Hälfte wieder abgedunstet und mit ¼ Kochsalz gemischt wird. Die Schrift mit dieser Dinte ist in der Kälte unsichtbar, wird aber blau in der Wärme.

Weinsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\bar{T}$, giebt ein rothes, krystallisirendes Salz.

Weinsaures Kali-Kobaltoxyd, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Co}\bar{T}$, schiesst in grossen, rhomboïdalen Krystallen an.

Bernsteinsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\bar{S}$, ist schwer auflöslich und wird aus einer sehr concentrirten Auflösung niedergeschlagen.

Ameisensaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\bar{F}$, ist schwer auflöslich, schiesst in rothen Krystallen an, und wird durch einen Ueberschuss von Säure leichter auflöslich.

Knallsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\dot{C}y$, bildet feine, gelbe, prismatische Krystalle, ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter

in kochendem Wasser löslich, wird auch von kaustischem Ammoniak aufgelöst, und explodirt wie die anderen Salze dieser Säure.

Selenigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{Se}$, ist ein unlösliches, blassrothes Pulver. Das saure, $\dot{Co}\ddot{Se}^2$, ist auflöslich und trocknet zu einem klaren, purpurrothen Firniss ein.

Tellursaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{Te}$, ist ein voluminöser, flockiger, blaulich purpurfarbener Niederschlag.

Tellurigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{Te}$, ist ein dunkel purpurfarbener Niederschlag.

Arseniksaures Kobaltoxyd, durch Fällung erhalten, ist basisch und bildet ein rosenrothes unauflösliches Pulver, welches durch einen Ueberschuss von Säure aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es dunkeler, aber nicht zersetzt. Es löst sich mit blaurother Farbe in Ammoniak, und mit rother Farbe in Chlorwasserstoffsäure auf. Die letztere Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas schwierig zerlegt, welches nach einer Weile eine Portion Schwefelarsenik abscheidet. Kaustisches Kali zerlegt arseniksaures Kobaltoxyd, und es scheidet sich blaues Oxyd ab. Es kann, so wie das phosphorsaure Salz, durch Glühen mit 1 bis 2 Th. reiner Thonerde, eine schöne blaue Farbe geben. *Halb-basisches*, $\dot{Co}^3\ddot{As}$, kommt im Mineralreiche krystallisirt vor, und enthält, nach Bucholz, 23 Proc. oder 6 Atome Wasser. Arseniksaures Kobaltoxyd wird bei den Kobaltwerken im Grossen bereitet und in der Handlungssprache *Chaux metallique* genannt. Man löst Glanzkobalt in Salpetersäure auf, fällt die Auflösung mit einer Auflösung von Pottasche, so lange sich arseniksaures Eisenoxyd abscheidet, welches eine weisse Farbe hat, und wenn der Niederschlag roth zu werden anfängt, hört man mit dem Zusetzen der Lauge auf, lässt die Flüssigkeit klar werden, scheidet das Klare ab, schlägt es mit Pottaschenlauge nieder, wäscht und trocknet es. In diesem Zustande wird es verkauft. Wenn das Kobalterz sehr arm ist, so lohnt es die Scheidung des Kobalts auf dem nassen Wege nicht; aber das Kobalt kann dann, nach Eggertz's Versuchen concentrirt werden, wenn es geröstet und niedergeschmolzen wird, so wie es mit dem Kupfererz geschieht, wobei das meiste Eisen mit dem Fluss in die Schlacke geht, und die niedergeschmolzene Masse

lohnt dann die Kosten der Auflösung. Um einen Theil der Salpetersäure zu ersparen, kann es in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufgelöst werden. Obgleich die Arseniksäure zu der Farbe, welche das *chaux metallique* giebt, nicht beiträgt, sucht doch der Fabrikant des letzteren sie mit dem Oxyd verbunden zu erhalten, weil sie das Gewicht dieses Oxyds vermehrt. Auf trocknem Wege bereitet man dieses Salz im Grossen und ziemlich rein auf folgende Art: das Kobalterz wird gepulvert, mit seinem doppelten Gewicht Pottasche und ein wenig Quarzsand vermischt und geschmolzen. Dabei verbindet sich der Schwefel im Erze mit Kalium und zieht Eisen, Kupfer und Arsenik aus; man erhält, unter einer dunkelgrünen oder schwarzen Schlacke, die weggeworfen wird, einen weissen Regulus von Arsenikkobalt. Dieser wird gepulvert und noch einmal mit Pottasche geschmolzen, wobei man eine hellblaue Schlacke erhält, die zur Smalte-Gewinnung benutzt wird, und darunter einen Klumpen von eisenfreiem Arsenikkobalt, welches durch vorsichtiges Rösten, bei anfangs weniger starker, aber nachher sehr heftiger Hitze und bei vollem Zutritt der Luft, in eine dunkel röthliche Masse verwandelt wird, die dann in Handel kommt. Diese Methode ist vorzüglich in England im Gebrauch.

Arsenigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}^2\ddot{A}s$, gleicht dem vorhergehenden an Farbe und Ansehen. Bei dem Glühen wird es zersetzt, wobei die arsenige Säure zum Theil verflüchtigt wird. In Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst und verwandelt sich in arseniksaures Kobaltoxyd. In Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird die arsenige Säure sogleich zersetzt, und es schlägt sich Schwefelarsenik nieder, so dass kein Arsenik mehr in der Flüssigkeit zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es zersetzt und von kaustischem Ammoniak mit dunkelrother Farbe aufgelöst. Es kommt als Mineral vor.

Chromsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{Cr}$, ist ein graues, unauflösliches Pulver.

Vanadinsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{V}$, schlägt sich als ein röthlich blassgelbes Pulver nieder. Das saure Salz ist lös-

lich; von Alkohol wird es als ein schmuzig gelbes Pulver gefällt.

Molybdänsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{M}o$, schlägt sich mit schmuzig-gelber Farbe nieder, aber wird roth bei dem Trocknen. Von Alkalien und von stärkeren Säuren wird es zersetzt.

Antimonsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{S}b$, mit antimonsaurem Kali in einer kochendheissen Auflösung von einem Kobaltsalze niedergeschlagen, löst sich anfangs wieder in der Flüssigkeit auf, setzt sich aber dann als ein blassrothes Krystallmehl ab. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird dunkelviolett, beinahe schwarz. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es sehr lebhaft, wird dann weiss, mit einem Stich in's Rothe.

Antimonigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\ddot{S}b$, ist ein voluminöses nicht krystallinisches Pulver, welches eine bleiche violette Farbe hat. Es wird in geringem Grade von Wasser aufgelöst. Durch Verlust seines Krystallwassers wird es schwarz, verglimmt wie das vorhergehende und wird weiss.

C. Schwefelsalze von Kobalt.

Die Salze des Schwefelkobalts sind entweder schwarz oder tief dunkelbraun; sie sind mehrentheils im Wasser unauflöslich, werden aber von einem Ueberschuss des alkalischen Schwefelsalzes, wodurch sie gebildet wurden, aufgenommen. Diese Auflösung ist braun oder schwarz und ganz undurchsichtig; bei Zutritt der Luft fällt das Kobaltsalz in dem Grade nieder, als das alkalische Schwefelsalz zerstört wird.

Kobalt-Sulfocarbonat, $\dot{Co}\,''\dot{C}$, giebt eine tief olivengrüne, in Reflection schwarz erscheinende Auflösung. Nach 24 Stunden setzt sie eine schwarze, flockige Materie ab, worauf die Flüssigkeit durchsichtig und tief dunkelbraun ist.

Kobalt-Sulfotellurit, basisches, $\dot{Co}^3\,''\dot{Te}$, ist ein schwarzer Niederschlag.

Kobalt-Sulfarseniat, $\dot{Co}^2\,'''\dot{As}$, wird in Gestalt eines dunkelbraunen Niederschlages erhalten, der, aufgesammelt, schwarz ist und bei dem Trocknen schwarz bleibt. Er ist mit tief dunkelbrauner Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich.

Kobalt-Sulfarsenit, $\acute{C}o^2\overset{'''}{A}s$, giebt einen dunkelbraunen Niederschlag. Die darüber stehende Flüssigkeit hat dieselbe Farbe, wird aber zuletzt klar. Ist im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich; wird bei dem Trocknen schwarz. Giebt in der Destillation arseniges Sulfid und hinterlässt eine graue, metallische, ungeschmolzene Masse, die Schwefel und Arsenik enthält und eine mit dem Kobaltglanz gleiche Zusammensetzung haben möchte.

Kobalt-Sulfomolybdat, $\acute{C}o\overset{'''}{M}o$, ist ein dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, der sich mit schwarzer Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst.

Kobalt-Hypersulfomolybdat, $\acute{C}o\overset{''''}{M}o$, ist ein dunkelrothbrauner Niederschlag.

Kobalt-Sulfowolframiat, $\acute{C}o\overset{'''}{W}$; durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet es eine dunkelbraune, nur an dem Rande durchscheinende Flüssigkeit, die nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag absetzt.

XVIII. Salze von Nickel.

Die allgemeinen Charaktere dieser Salze sind: eine grüne oder gelbgrüne Farbe, ein süsslicher, nachher metallischer Geschmack, dass sie von Kalium-Eisencyanür mit grünlich hellgelber, von Sulfhydraten mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden, und dass aus den Salzen, welche mit den stärkeren Säuren gebildet werden, mit Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag erfolgt. Nach Tupputi's Versuchen wird das Nickel von keinem andern Metall metallisch niedergeschlagen; aber Zink fällt einen Theil davon als ein grünes Oxydhydrat nieder, wenn die Luft Zutritt hat. Das Nickeloxyd giebt Doppelsalze mit allen Ammoniaksalzen, und alle im Wasser unauflösliche Nickelsalze lösen sich in kaustischem und kohlensaurem Ammoniak auf.

A. Haloïdsalze von Nickel.

Chlornickel, $Ni\text{-}\text{Cl}$. Erhitzt man pulverförmiges oder schwammiges Nickel in einem Glasrohr bis zum schwachen Glühen und leitet trocknes Chlorgas darüber, so geräth es, indem es das Gas absorbirt, in lebhaftes Erglühen, und ver-

verwandelt sich rasch durch seine ganze Masse hindurch in eine aus kleinen, glänzenden Krystallschuppen bestehende blass goldgelbe Masse, die das wasserfreie Chlorür ist. Ein kleiner Theil davon sublimirt sich. Es hat mit Musivgold die grösste Aehnlichkeit, fühlt sich fettig an und lässt sich, wie dieses, talkartig auf die Haut ausstreichen. An der Luft wird es nach einiger Zeit grün, indem es Wasser anzieht. Im Wasser scheint es anfangs unlöslich zu sein; nach längerer Zeit löst es sich mit grüner Farbe auf. — Das wasserhaltige Salz wird sowohl durch Auflösung des Metalls in kochender Chlorwasserstoffsäure, als auch durch Auflösung des Oxyds in dieser Säure erhalten. Das Salz schiesst in smaragdgrünen Krystallen an, welche verwittern oder zerfliessen, je nachdem die Luft trocken oder feucht ist. Im Alkohol wird es nur schwer aufgelöst. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird gelb. Man entdeckt darin leicht einen Kobaltgehalt, wenn man damit auf ein Papier schreibt und die getrocknete Schrift gelinde erhitzt, die bei reinem Salze eine gelbe Farbe bekommt, aber von dem geringsten Kobaltgehalt einen Stich in's Grüne erhält. Bei anfangendem Glühen sublimirt es sich als wasserfreies Salz. Das Chlornickel giebt mit dem Nickeloxyd ein schwer auflösliches, basisches Salz, welches auf geröthetem Lackmuspapier die blaue Farbe wieder herstellt.

Chlornickel-Ammoniak, $NiCl + 3NH^3$. Wasserfreies Chlornickel saugt nach H. Rose, auf 100 Th. Salz, 78,84 Th. Ammoniak auf. Die Verbindung ist weiss, kaum merklich in's Violette ziehend, wird beim Erhitzen zersetzt, und giebt Salmiak, Ammoniakgas, Stickgas und metallisches Nickel. Mit Wasser übergossen, löst sich ein Theil mit blauer Farbe, unter Zurücklassung von Nickeloxyd.

Ammonium-Nickelchlorür bildet grüne Krystalle.

Bromnickel, NiBr, krystallisirt in schmuzig weissen Nadeln, wird in der Luft feucht. Von Wasser befreit und bei Ausschluss der Luft erhitzt, sublimirt es sich in glänzenden gelben Schuppen, die sich, wie das Chlorür, nur langsam im Wasser lösen. Bei Luftzutritt bildet sich Nickeloxyd, und Brom wird frei. Das Bromnickel ist in Alkohol und Aether löslich.

Jodnickel, NiI, ist nicht bekannt.

Fluornickel, NiF, gleicht, ausser in der Farbe, dem entsprechenden Kobaltsalze, ist vermittelst freier Säure auflöslich und schiesst unregelmässig in grünen Krystallen an; im Uebrigen gilt, sowohl von diesem als von dem basischen Salze, Alles, was ich bei dem Fluorkobalt angeführt habe.

Kalium- und *Ammonium-Nickelfluorür* sind leicht auflösliche Doppelsalze, die bei dem Abdampfen in körnigen Krystallen anschiessen.

Aluminium-Nickelfluorür wird durch Vermischung beider Salze und Abdampfen erhalten. Das Salz schiesst in langen, apfelgrünen Nadeln an. Es löst sich langsam, aber vollkommen im Wasser auf.

Kiesel-Nickelfluorür schiesst in grünen, sechsseitigen Prismen an; im Uebrigen gilt davon dasselbe, was ich bei den entsprechenden Eisen- und Kobalt-Salzen angeführt habe.

Cyannickel, Ci-Cy, wird erhalten durch Fällung eines Nickelsalzes mittelst eines auflöslichen Cyanürs, oder, nach Wöhler, bei dem Vermischen von essigsaurem Nickeloxyd mit freier Cyanwasserstoffsäure, wobei der ganze Nickelgehalt ausgeschieden wird. Aus schwefelsaurem und salpetersaurem Nickeloxyd wird das Nickel durch freie Cyanwasserstoffsäure nur theilweise niedergeschlagen. Es bildet einen blass apfelgrünen Niederschlag und nach dem Trocknen eine sehr harte, spröde, lauchgrüne Masse, mit glänzendem, muschligem Bruch, welche Cyannickel mit chemisch gebundenem Wasser ist. Bei dem Erhitzen entweicht das Wasser und es bleibt hellbraunes Cyannickel zurück, welches bei dem weiteren Erhitzen, in einem verschlossenen Gefässe, plötzlich eine sehr lebhafte Feuererscheinung zeigt, wobei sich ein Gemenge von Stickgas und Cyangas entwickelt und ein Gemenge von Nickel und Kohlennickel zurückbleibt.

Kalium-Nickelcyanür, 2K-Cy + Ni-Cy. Man erhält es durch Auflösen von frisch gefälltem Cyannickel in Cyankalium, und Abdampfen zur Krystallisation. Auch bildet es sich, wenn man Kalium-Eisencyanür mit metallischem Nickel, beide in sehr fein gepulvertem Zustand, in einem wohl bedeckten Tiegel längere Zeit einer sehr schwachen Glühhitze aussetzt. Die Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei sich eine Menge Wasserstoffgas entwickelt, filtrirt und durch Abdampfen concentrirt. Zuerst krystallisirt unzersetztes Eisendoppelsalz,

welches man wegnimmt, und aus der rothgelben Mutterlauge schiesst das Nickelsalz an. — Das Kalium-Nickelcyanür bildet honiggelbe, durchsichtige, rhombische Säulen, welche 5 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser enthalten, das sie bei + 100° verlieren, indem sie dabei blassgelb, undurchsichtig werden. Das wasserfreie Salz schmilzt noch vor dem Glühen zu einem dunkelgelben Liquidum, welches krystallinisch erstarrt, und wird bei weiterem Erhitzen langsam zersetzt.

Natrium-Nickelcyanür, $2Na\dot{C}y + Ni\dot{C}y$, kann durch Fällung des Calciumsalzes mit kohlensaurem Natron erhalten werden. Es bildet gelbe, durchsichtige, schmale, gewöhnlich hohle 6seitige Säulen. Bei + 100° verliert es 22 Proc. oder 5 At. Krystallwasser und wird gelblichweiss, undurchsichtig. Bei verstärkter Hitze zersetzt es sich leichter als das Kaliumsalz.

Ammonium-Nickelcyanür, $2\dot{N}H^4\dot{C}y + Ni\dot{C}y$, krystallisirt in feinen gelben Nadeln, zersetzt sich aber schon bei schwachem Erwärmen in entweichendes Cyanammonium und in zurückbleibendes Cyannickel.

Barium-Nickelcyanür, $2Ba\dot{C}y + Ni\dot{C}y$, bildet gelbe, durchsichtige Krystalle, verliert beim Erhitzen 20 Proc. Wasser.

Calcium-Nickelcyanür, $2Ca\dot{C}y + Ni\dot{C}y$, schiesst in dunkelgelben Krystallen an, die in der Wärme 30,6 Krystallwasser verlieren, aber, gleich dem Bariumsalz, noch Wasser zurückbehalten, das sich erst bei ihrer Zersetzung offenbart.

Diese Doppelcyanüre des Nickels sind von Wöhler entdeckt und untersucht worden. Nach ihm enthalten sie, wie die Formel zeigt, das oben beschriebene, dem Oxyd proportionale Cyannickel, sie sind also nicht den vorher angeführten Kobalt-Doppelcyanüren proportional zusammengesetzt. Die stärkeren Säuren entwickeln mit denselben Cyanwasserstoffsäure und scheiden das Cyannickel ab. Durch Vermischung ihrer Auflösungen mit aufgelösten Metallsalzen erhält man Niederschläge, welche Doppelcyanüre von Nickel mit den anderen Metallen sind; so z. B. geben sie mit Eisenchlorür einen weissen, mit Eisenchlorid einen röthlichgelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, welcher letztere aber sogleich schwarz wird, unter Abscheidung von Quecksilber und Auflösung von Cyanquecksilber. Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man erst nach einiger Zeit kleine gelbe Krystalle.

Nickel-Sulfocyanür, $\dot{Ni}\overset{''}{\dot{C}}y$, ist in Wasser löslich, sonst nicht untersucht.

B. Sauerstoffsalze von Nickel.

Schwefelsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{S}$. Man erhält es durch Auflösen des Metalls in verdünnter heisser Schwefelsäure, oder durch Auflösen des Oxyds in derselben Säure. Die concentrirte Säure, selbst die siedendheisse, greift das Metall nicht oder nur unbedeutend an. Nach dem Verdunsten schiesst das Salz in smaragdgrünen Krystallen an. Sie haben eine prismatische Form, wenn sie sich bei einer Temperatur unter + 15° bildeten. Setzt man sie eine Zeit lang einer gelinden Wärme, z. B. einige Tage hinter einander, in einem verschlossenen Gefässe dem Sonnenscheine aus, so erleiden sie, nach Mitscherlich's Beobachtung, im Innern eine merkwürdige Structur-Veränderung. Ohne dass die Krystalle flüssig werden oder von ihrem Krystallwasser verlieren, ändern die kleinsten Theilchen ihre gegenseitige Lage, die Krystalle werden undurchsichtig, ohne aber den Glanz ihrer Flächen zu verlieren, und zerbricht man sie, so findet man sie im Innern aus einem Aggregat von zuweilen liniengrossen Krystallen zusammengesetzt, die eine ganz andere Form haben, sie sind nämlich Quadratoctaëder. Lässt man eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxyd bei einer Temperatur von + 15° bis 20° krystallisiren, so nimmt das Salz sogleich diese octaëdrische Form an. — Es ist in 3 Th. Wasser von + 10° löslich. In trockner Luft verwittert es und zerfällt zu einem weissen Pulver. Von Alkohol und Aether wird es nicht aufgelöst. Nach Mitscherlich enthält es 44,78 Proc. oder 7 Atome Krystallwasser. Einer gewissen gelinden Wärme ausgesetzt, verliert es einen Theil dieses Wassers und wird weiss; das ganz wasserfreie Salz ist gelb. Ein *basisches* Salz entsteht, wenn das neutrale durch eine unzureichende Menge Kali's gefällt wird; es ist ein unlösliches, hellgrünes Pulver. Nach Tupputi entsteht dasselbe Salz durch gelindes Glühen des neutralen. Es ist dann in Wasser etwas löslich und die Auflösung reagirt, wie die basischen Bleisalze, alkalisch.

Schwefelsaures Kali- und *schwefelsaures Ammoniak-Nickeloxyd*, $\dot{K}\ddot{S}$ und $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{Ni}\ddot{S}$, werden erhalten durch Vermischung der einfachen Salze und Abdampfung der Auf-

lösung zur Krystallisation. Das Kalisalz löst sich in 9 Th. kaltem Wasser auf, das Ammoniaksalz braucht dazu nur $1\frac{1}{2}$ Th. Hinsichtlich ihrer Krystallform und des Verhältnisses ihrer Bestandtheile gilt übrigens dasselbe, was ich schon bei den mit denselben isomorphen Manganoxydul- und Eisenoxydul-Salzen angeführt habe. — Proust, welcher zuerst das Doppelsalz mit Kali entdeckte, bemühte sich, durch wiederholte Krystallisationen dieses Salz rein zu erhalten, um ein von fremden Einmischungen reines Nickel zu bekommen. Thomson hat nachher diesen Vorschlag erneuert; aber es ist klar, dass dieses Salz durch Krystallisation nie mit völliger Sicherheit von denjenigen Metallen gereinigt werden kann, welche mit demselben isomorphe Doppelsalze geben.

Schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak, $\dot{Ni}\ddot{S} + 3\dot{N}H^3$, entsteht, wenn man wasserfreies schwefelsaures Nickeloxyd bis zur Sättigung Ammoniakgas absorbiren lässt, wobei es zu einem weissen Pulver zerfällt; von Wasser wird es zersetzt.

Salpetersaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{\dot{N}}$, schiesst in blaugrünen Krystallen an, wird von 2 Th. kaltem Wasser aufgelöst, auch von Alkohol aufgenommen, verwittert in trockener Luft und zerfliesst bei feuchter Witterung. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, giebt erst ein gelbgrünes, basisches Salz, und darauf, wenn die Hitze in offenen Gefässen verstärkt wird, Superoxyd, welches durch stärkeres Glühen wieder zersetzt wird, und dann beinahe $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des krystallisirten Salzes an Oxyd zurücklässt.

Salpetersaures Ammoniak-Nickeloxyd schiesst in grünen Prismen an und löst sich in seinem 3fachen Gewicht Wasser auf.

Phosphorsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}^2\ddot{\dot{P}}$, erhält man am besten durch doppelte Zersetzung; aber es kann auch gebildet werden, wenn das Nickel durch Kochen in verdünnter Phosphorsäure aufgelöst wird. Dieses Salz hat eine hellgrüne Farbe und wird als ein Pulver niedergeschlagen, welches sich in dieser Säure auflöst.

Phosphorsaures Ammoniak-Nickeloxyd wird erhalten, wenn frisch gefälltes phosphorsaures Nickeloxyd mit phosphorsaurem Ammoniak digerirt wird; es ist im Wasser unauflöslich.

Phosphorigsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}^2\ddot{P}$, ist im Wasser etwas löslich; durch doppelte Zersetzung erhalten, scheidet es sich in grünlichen Krystallschuppen ab, deren Menge durch Erhitzen vermehrt wird.

Unterphosphorigsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\dot{P}$. Es krystallisirt in grünen Würfeln oder Octaëdern, ist in Wasser sehr löslich, und wird beim Verwittern gelb.

Kohlensaures Nickeloxyd. Dieses Salz ist nicht durch Fällung mit kohlensaurem Alkali darstellbar, weil es von Wasser zersetzt wird. Das neutrale kohlensaure Nickeloxyd ist noch unbekannt. Der Niederschlag, welchen Nickelsalze mit kohlensauren Alkalien geben, ist ein apfelgrünes Pulver, welches von einem Ueberschuss des Fällungsmittels aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es zersetzt, giebt in verschlossenen Gefässen Oxyd, und in offenen, wenn es nicht zu streng erhitzt wird, Superoxyd. Das geglühte Nickeloxyd soll, nach Proust, allmählig aus der Luft Kohlensäure und Wasser aufnehmen, wobei es seine graue Farbe in eine grüne verändert. Nach Berthier's Versuchen giebt es zwei Verbindungen von Nickeloxyd mit Kohlensäure. Wenn eine Nickelauflösung mit zweifach-kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird, so bekommt man einen hellgrünen Niederschlag, der im Sonnenlicht zum leichten Pulver zerfällt. Die andere Verbindung hingegen erhält man mit gewöhnlichem kohlensauren Alkali; sie ist apfelgrün und wird im Sonnenlicht nicht verändert. Aus den Analysen, die er angestellt hat, erhellt, dass sie beide Wasser enthalten, aber dass sie wahrscheinlich Verbindungen von kohlensaurem Nickeloxyd mit Nickeloxydhydrat sind, so wie es mit Kupfer- und Zink-Oxyd der Fall ist. Nach Setterberg's Versuchen sind die Niederschläge, die durch siedendheisse Fällung von Nickelsalzen mit überschüssigem kohlensauren Alkali entstehen, weiter nichts als Gemenge von Nickeloxydhydrat mit einer Verbindung des kohlensauren Oxyds mit Hydrat. Je verdünnter die Flüssigkeiten sind, um so weniger Kohlensäure bleibt zurück. Bei verschiedenen Versuchen fand Setterberg von 11 bis 3 Proc. Kohlensäure.

Kohlensaures Ammoniak-Nickeloxyd ist ein im Wasser auflösliches Salz, welches bei dem freiwilligen Verdunsten des Wassers als eine krystallinische Rinde an den Wänden

des Gefässes anschiesst. Wird es in der Hitze abgedampft, so hinterlässt es nur Oxydhydrat.

Oxalsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{C}$, ist ein unauflösliches, hellgrünes Pulver, welches von überschüssiger Oxalsäure nicht aufgelöst wird. Die Oxalsäure schlägt es aus allen neutralen Nickelauflösungen nieder. Es enthält 13,4 Proc. oder 2 At. Wasser. Es giebt, wenn es in Destillationsgefässen erhitzt wird, metallisches Nickel und Kohlensäuregas.

Oxalsaures Kali-Nickeloxyd, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{Ni}\ddot{C}$, giebt ein auflösliches Salz, welches in grünen, prismatischen Krystallen anschiesst. Man erhält das Salz, wenn oxalsaures Nickeloxyd in oxalsaurem Kali aufgelöst, oder wenn zweifach-oxalsaures Kali mit Nickeloxyd gesättigt wird.

Oxalsaures Natron- und *Ammoniak-Nickeloxyd* bilden ebenfalls auflösliche Doppelsalze; oxalsaures Nickeloxyd aber, in kaustischem Ammoniak aufgelöst, schlägt sich bei dem Verdunsten des Alkali's nieder.

Borsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{B}^2$, ist ein unauflösliches, blassgrünes Pulver, welches von Säuren aufgelöst wird und im Feuer zu einem hyazinthfarbigen Glase schmilzt.

Kieselsaures Nickeloxyd würde, nach einer Untersuchung von Klaproth, ein grünes talkartiges, von den Mineralogen *Pimelith* genanntes Mineral bilden, das zu Kosemütz in Schlesien vorkommt; aber alle die Exemplare davon, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, waren nichts anderes als ein durch kieselsaures Nickeloxyd gefärbter Talk oder kieselsaure Talkerde.

Essigsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\bar{A}$, schiesst in grünen Krystallen an, hat einen süsslichen Geschmack, wird in 6 Th. kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol aufgelöst, und verwittert etwas an der Luft.

Weinsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\bar{T}$, gleicht dem Vorhergehenden. Es wird in einem Ueberschuss von Weinsäure aufgelöst.

Weinsaures Kali-Nickeloxyd. Weinstein, mit Wasser und kohlensaurem Nickeloxyd gekocht, bildet ein grünes, im Wasser leicht auflösliches, nicht krystallisirbares Salz, das einen zuckersüssen Geschmack hat.

Citronensaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\bar{C}$, gleicht dem Ansehen und den Eigenschaften nach dem weinsauren.

Bernsteinsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\bar{S}$, schiesst in kleinen, klaren, apfelgrünen, im Wasser schwer auflöslichen Krystallen an.

Ameisensaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\bar{F}$, schiesst in dünnen, langen, grünen Krystallen an, die sich schwer auflösen lassen.

Knallsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\dot{C}y$, erhält man nach dem Verdunsten in Gestalt einer gelbgrünen krystallinischen Kruste und ist in Wasser schwerlöslich. In Ammoniak ist es löslich, beim Verdunsten bleibt ein ammoniakhaltiger Rückstand. Lässt man das eingetrocknete Salz in einem Platinlöffel explodiren, so bleibt eine dunkelfarbige Substanz zurück, die von Ammoniak leicht und mit gelber Farbe aufgelöst wird.

Selensaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{Se}$. Nach Mitscherlich hat es grosse Analogie mit dem schwefelsauren Salz, scheint aber nur in der einen Form, in Quadratoctaëdern, krystallisiren zu können. Es enthält 38,73 Proc. oder 7 Atome Krystallwasser, wie das schwefelsaure Salz.

Selenigsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{Se}$, ist ein unlöslicher, blass apfelgrüner Niederschlag. Das saure Salz ist auflöslich, und trocknet zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein.

Tellursaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{Te}$, ist ein grünlich weisser flockiger Niederschlag.

Tellurigsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{Te}$, ebenso.

Arseniksaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}^2\ddot{As}$, ist ein blassgrünes, unauflösliches Pulver, welches in einem Ueberschuss von Säure aufgelöst wird. Es verliert bei dem Glühen sein Krystallwasser, nimmt auf kurze Zeit eine Hyazinthfarbe, und endlich eine hellgelbe Farbe an. Nach Berthier ist das durch doppelte Zersetzung niedergeschlagene Salz immer basisch und enthält die Säure mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Base gesättigt, als es im neutralen Salze aufnehmen sollte, $= \dot{Ni}^3\ddot{As}$. Es kommt als ein helles, grünliches Pulver im Mineralreich vor, welches 18 At. Wasser enthält.

Arsenigsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}^2\ddot{As}$, gleicht dem vorhergehenden dem Ansehen nach, aber es wird bei dem Glühen

erst schwarz, darauf wird arsenige Säure sublimirt, und es bleibt ein basisches Salz mit hellgrüner Farbe zurück.

Chromsaures Nickeloxyd ist ein rothes zerfliessendes Salz, welches bei dem Eintrocknen Zeichen von federähnlichen Krystallen giebt. Die Alkalien scheinen aus seiner Auflösung eine basische, rothgelbe, unauflösliche Verbindung zu fällen, die auch erhalten wird, wenn das auflösliche Salz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Nickeloxyd digerirt wird.

Vanadinsaures Nickeloxyd. Sowohl das *neutrale*, $\dot{Ni}\dot{V}$, als das *saure Salz*, $\dot{Ni}\dot{V}^2$, sind in Wasser löslich. Von Alkohol werden sie als schmuzig gelbe Pulver gefällt; das saure ist mehr bräunlich. Ihre Auflösungen in Wasser sind gelb und geben beim Verdunsten eine schmuzig gelbe, krystallinische Masse. Die vom sauren Salz besteht aus kleinen gelben Prismen. Von Ammoniak wird es nicht blau aufgelöst.

Molybdänsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{Mo}$. In kochendem Wasser lösliches, hellgrünes Pulver.

Antimonsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{Sb}$. Grünlich weiss, in Wasser unlöslich.

C. Schwefelsalze von Nickel.

Das Schwefelnickel verhält sich zu den Sulfiden in den meisten Fällen wie Schwefelkobalt. Die Verbindungen sind meist im Wasser unauflöslich, werden aber mit dunkler Farbe aufgenommen, wenn die Auflösung ein alkalisches Schwefelsalz im Ueberschuss enthält.

Nickel-Sulfocarbonat, $\dot{Ni}\,\dot{C}$, giebt eine tief braunrothe, wenig durchscheinende und in Reflection schwarze Auflösung. Die Verbindung schlägt sich innerhalb 24 Stunden als ein schwarzes Pulver nieder, worauf die darüber stehende Flüssigkeit durchsichtig braungelb wird.

Nickel-Sulfarseniat, $\dot{Ni}^2\,\dddot{As}$, fällt als dunkelbrauner Niederschlag nieder, der, aufgesammelt, schwarz ist und bei dem Trocknen sich nicht verändert. Wendet man verdünnte Auflösungen an, so fällt es nicht sogleich, sondern die Flüssigkeit erhält sich eine Weile klar, gelbbraun, und diess findet auf gleiche Weise statt, wenn das Sulfarseniat, womit er gebildet wird, neutrales oder basisches ist.

Nickel-Sulfarsenit, $\dot{N}i^2\dddot{A}s$, ist ein schwarzer Niederschlag, der nach dem Trocknen diese Farbe behält und ein schwarzes Pulver giebt; bei der Destillation verliert er leicht sein Sulfid und hinterlässt gelbes, zusammengesintertes Schwefelnickel.

Nickel-Sulfomolybdat, $\dot{N}i\dddot{M}o$, schlägt sich mit tief dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe nieder, die es bei dem Trocknen behält. Es löst sich mit schwarzer Farbe im Kaliumsalze auf, fällt aber nach 24 Stunden grösstentheils wieder nieder.

Nickel-Hypersulfomolybdat, $\dot{N}i\ddddot{M}o$, ist eine dunkelrothe, unauflösliche Verbindung.

Nickel-Sulfowolframiat, $\dot{N}i\dddot{W}$. Durch doppelte Zersetzung gebildet, ist es eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich nach längerer Zeit ein schwarzes Pulver absetzt.

XIX. Salze von Zink.

Die Zinksalze haben einen sehr unangenehmen, zusammenziehenden Metallgeschmack. Sie sind farblos, sind in einer hinreichenden Menge kaustischen Ammoniaks löslich, werden von kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäuregas, und von Sulfhydraten unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas gefällt; in beiden Fällen ist der Niederschlag weiss. Von Galläpfelinfusion werden sie nicht getrübt.

A. Haloidsalze von Zink.

Chlorzink, $\dot{Z}n\dot{C}l$. Zink in dünnen Blättchen entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas und verbrennt zu Chlorzink. Leitet man das getrocknete Gas zu dünnen Zinkspänen, die man in einem Glasrohr bis nahe zum Schmelzen erhitzt hat, so geht die Vereinigung unter lebhaftem Funkensprühen vor sich. Das wasserfreie Chlorzink kann man ferner erhalten durch Destillation von Zink mit Quecksilberchlorid, oder durch Destillation eines innigen Gemenges von geglühtem Kochsalz mit wasserfreiem schwefelsauren Zinkoxyd, wobei das Chlorzink übergeht. Es ist eine weisslich graue halb durchsichtige Masse, die schon wenige Grade über 100° schmilzt, woher der ältere Name Zinkbutter, beim Erkalten erst zähe, dann fest wird und sich in der Glühhitze

verflüchtigt, wobei es sich in prismatischen Nadeln sublimirt. An der Luft zerfliesst es. Eine Auflösung von Zink in Chlorwasserstoffsäure ist nicht zum Krystallisiren zu bringen; beim Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die beim Erhitzen in einem Destillationsapparat wasserfreies Chlorzink giebt. — Eine concentrirte Auflösung dieses Salzes, zu einer starken Leimauflösung gemischt, giebt, nach Black, einen Vogelleim, der vor dem gewöhnlichen den Vorzug hat, dass er nicht trocknet und durch Wasser leicht abwaschbar ist.

In Alkohol ist das Chlorzink, nach Graham, äusserst leicht löslich. 2 Th. wasserfreies Salz werden von 0,7 Th. wasserfreiem Alkohl zu einer zähen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher eine Verbindung vom Salz mit Alkohol in kleinen Krystallen anschiesst. Sie enthalten 15 Proc. Alkohol, was 1 Atom von diesem auf 2 At. Salz ausmacht.

Dreifach-basisches Chlorzink, $\dot{Zn}\ddot{C}l + 3\dot{Zn} + 2\dot{H}$, soll, nach Schindler, erhalten werden, wenn eine Lösung von Chlorzink mit Zinkspänen gekocht, kochendheiss filtrirt und erkalten gelassen wird, wobei das basische Salz niederfällt. Es fällt auch nieder, wenn man eine Auflösung von Chlorzink unvollständig mit Ammoniak fällt. Ein noch basischeres Salz soll, nach demselben, erhalten werden, wenn eine Auflösung von Chlorzink zur Syrupdicke eingekocht und mit Wasser verdünnt wird. Indem beim Abdampfen Säure weggeht, wird das Salz basisch, und beim Verdünnen mit Wasser schlägt sich ein flockiges basisches Salz nieder, das aus $\dot{Zn}\ddot{C}l + 9\dot{Zn} + 3\dot{H}$ bestehen soll.

Kalium-Zinkchlorür, $\dot{K}\ddot{C}l + \dot{Zn}\ddot{C}l$, und *Ammonium-Zinkchlorür*, $\dot{N}H^4\ddot{C}l + \dot{Zn}\ddot{C}l$, erhält man durch Vermischen der beiden aufgelösten Salze und Concentriren. Aus der sehr concentrirten Lösung krystallisiren die Doppelsalze beim Erkalten, zerfliessen aber an der Luft. Schindler fand in jedem derselben 1 At. Krystallwasser.

Chlorzink-Ammoniak. Nach Persoz nimmt wasserfreies Chlorzink nur beim Erwärmen Ammoniak auf. Die dadurch entstehende Verbindung besteht aus 1 At. Salz und 1 einfachen Atom Ammoniak, $\dot{Zn}\ddot{C}l + NH^3$.

Bromzink, $\dot{Zn}\ddot{B}r$, ist zerfliesslich, kann aber aus einer concentrirten Flüssigkeit krystallisirt erhalten werden. In der

Rothglühhitze schmilzt es, und bei noch etwas höherer Temperatur sublimirt es sich in Nadeln, wenn die Luft abgehalten wird. In Alkohol und Aether ist es löslich.

Jodzink, Zn J. Man erhält es, wenn ein Ueberschuss von Zink mit Jod und Wasser digerirt wird. Die Auflösung ist farblos und giebt beim Verdunsten eine zerfliessende Salzmasse, die sich beim Erhitzen in glänzenden Krystallnadeln sublimirt. Beim Zutritt der Luft erhitzt, giebt sie Jod und Zinkoxyd. Digerirt man eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit Jod, so bildet sich eine dunkelbraune Auflösung von *Zweifach-Jodzink*.

Fluorzink, Zn F, ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz, das sich etwas leichter auflöst, wenn das Wasser freie Fluorwasserstoffsäure enthält. Bei dem Abdampfen schiesst es in kleinen, undurchsichtigen, weissen Krystallen an.

Kalium-Zinkfluorür, K F + Zn F, ist ein im Wasser auflösliches Doppelsalz, das in körnigen, farblosen Krystallen anschiesst.

Aluminium-Zinkfluorür, Al F^3 + Zn F, wird durch Vermischung beider Salze und freiwillige Verdampfung der Flüssigkeit in langen, nadelförmigen, farblosen Krystallen erhalten, die sich sehr langsam, aber doch vollständig im Wasser auflösen.

Bor-Fluorzink, Zn F + B F^3, wird erhalten, wenn Zink in Borfluorwasserstoffsäure aufgelöst wird, so lange, als sich noch bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas entwickelt. Es giebt nach dem Abdampfen eine zerfliessliche Salzmasse.

Kiesel-Fluorzink, 3Zn F + 2Si F^3, ist ein im Wasser sehr leicht auflösliches Salz, welches, nach starker Concentration, in prismatischen, sechsseitigen oder bisweilen dreiseitigen, klaren, farblosen Krystallen anschiesst, die Krystallwasser enthalten, dessen Sauerstoff sich zu der Sauerstoffmenge, welche zur Oxydation des Zinks erforderlich ist, verhält wie 7 : 1.

Cyanzink, Zn Cy. Es ist weiss, pulverförmig, in Wasser unlöslich. Nach Wöhler erhält man es am einfachsten durch Fällung von aufgelöstem essigsauren Zinkoxyd mit verdünnter Cyanwasserstoffsäure, wobei der ganze Zinkgehalt niedergeschlagen wird. Chlorzink aber wird nicht durch freie Blau-

säure zersetzt. Beim Erhitzen in einer Retorte hinterlässt das Cyanzink schwarzes Kohlenzink.

Kalium-Zinkcyanür, $2K\dot{C}y + Zn\dot{C}y$. Es entsteht, wenn man Cyanzink in Cyankalium auflöst. Nach dem Abdampfen schiesst das Salz in grossen, farblosen, fast durchsichtigen regulären Octaëdern an, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Bei dem Erhitzen zerknistert es und schmilzt dann. Diese Verbindung ist von L. Gmelin entdeckt worden, und lässt bei dem Zink eine ähnliche Reihe von Doppelcyanüren, wie bei dem Eisen, dem Nickel u. a., vermuthen.

Cyanzink-Ammoniak erhält man, nach Berthemot und Corriol, wenn man Cyanzink in kaustischem Ammoniak auflöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt. Das Salz krystallisirt in rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern.

Zink-Eisencyanür, $2Zn\dot{C}y + Fe\dot{C}y$, ist ein weisser Niederschlag, und entsteht, wenn ein Zinksalz mit Wasserstoff-Eisencyanür vermischt wird. Wendet man zu seiner Bereitung Kalium-Eisencyanür an, so erhält man einen schleimigen Niederschlag, der ein Tripelsalz ist. Es ist in Wasser unlöslich, geht aber beim Auswaschen leicht durch das Filtrum und macht das Waschwasser unklar. Es besteht, nach Mosander, aus 1 At. Kalium-Eisencyanür und 3 At. Zink-Eisencyanür, nebst 12 At. Wasser, $(2K\dot{C}y + Fe\dot{C}y) + 3(2Zn\dot{C}y + Fe\dot{C}y)$.

B. Sauerstoffsalze von Zink.

Schwefelsaures Zinkoxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Z}n\ddot{S}$. Es kommt häufig in den Grubenwassern aufgelöst vor, z. B. zu Fahlun, wo es mit schwefelsaurer Talkerde, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt ist. In Goslar wird dasselbe aus zinkhaltigen Silbererzen, durch Röstung derselben und Auslaugen der noch warmen Masse mit Wasser fabrikmässig bereitet. Die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft, die erhaltenen Krystalle in ihrem Krystallwasser geschmolzen und in Zuckerformen zum Gestehen ausgegossen. Das auf diese Art bereitete Salz kommt unter den Namen *Kupferrauch*, *Gallitzenstein*, *weisser Vitriol*, *Zinkvitriol* im Handel vor. Man hat vorgeschlagen, es durch Kochen mit

metallischem Zink zu reinigen, welches wohl den Kupfergehalt, aber weder Eisenoxydul, noch Talkerde abscheidet, welche die bedeutendste Verunreinigung des Salzes ausmachen. Man erhält es nur dann rein, wenn Zink in Schwefelsäure aufgelöst wird und das Salz krystallisirt.

Das schwefelsaure Zinkoxyd bildet farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle, denen der schwefelsauren Talkerde ganz ähnlich, hat einen glasigen Bruch und fatiscirt in trockner Luft an der Oberfläche. Es krystallisirt in denselben verschiedenen Formen, wie die schwefelsaure Talkerde, je nach der Temperatur, wobei die Krystallisation stattfindet; und erwärmt man die aus einer kalten Auflösung angeschossenen Krystalle, so erleiden sie dieselbe Veränderung wie jenes Salz. Diese durch Temperatur-Unterschiede bei der Krystallisation bedingte Verschiedenheit der Form gewisser Salze ist zuerst von Haidinger beobachtet, und nachher von Mitscherlich näher studirt worden, in dessen Händen diese Beobachtung eine reiche Quelle von Entdeckungen wurde.

Bei gewöhnlicher Temperatur braucht das schwefelsaure Zinkoxyd sein $2\frac{1}{2}$faches Gewicht Wasser zur Auflösung. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählig entweicht, und in der Glühhitze verliert es einen Theil seiner Säure. Bei lange fortgesetztem Glühen kann es ganz zersetzt werden. Es enthält 43,92 Proc. oder 7 Atome Krystallwasser. Kühn hat dieses Salz mit noch anderem Wassergehalt hervorzubringen gesucht. Setzt man, nach demselben, das Salz mit 7 At. Wasser einer Temperatur von $+ 100^{0}$ aus, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, so behält es 6,28 Proc. oder 1 Atom Wasser zurück, dessen Austreibung eine höhere Temperatur erfordert. Behandelt man das 7atomige Salz so lange mit wasserfreiem Alkohol, als dieser noch Wasser auszieht, so bleibt ein Salz mit $18\frac{1}{3}$ Proc. oder 2 Atomen Wasser zurück. Dieselbe Verbindung setzt sich auch ab, wenn man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei sich das Salz als ein weisses Pulver niederschlägt. Endlich kocht man das krystallisirte Salz mit Alkohol von 0,86 Proc., so bleibt ein Salz mit 36 Proc. oder 5 Atomen Krystallwasser zurück.

2. *Zweifach-basisches*, $\dot{Zn}^{3}\ddot{S}$. Es entsteht, wenn eine

Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Alkali so gemischt wird, dass sich nicht die ganze Quantität des Zinkoxyds niederschlägt. Es bildet ein weisses, voluminöses, in kaltem Wasser unauflösliches Pulver, welches in gewissem Grade in kochendem Wasser auflöslich ist, aus welchem es sich in kleinen, glänzenden Krystallen absetzt, die sich weich anfühlen und wie Talkpulver auf der Haut ausgestrichen werden können. Sie verdienen in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Aerzte als ein äusseres Heilmittel. Man erhält auch dieses Salz, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit Zink gekocht wird, und es schlägt sich nicht selten nieder, wenn man eine gesättigte, siedendheisse Auflösung von Zinkvitriol der Abkühlung überlässt. — Kühn hat zu zeigen gesucht, dass in diesem basischen Salz 1 Atom Schwefelsäure mit 4 At. Zinkoxyd verbunden sei. Schindler hat dasselbe gefunden. Digerirt man, nach seiner Angabe, eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit dem basischen Salz, so löst sich dieses auf, und die Auflösung, die nun nicht mehr beim Erkalten krystallisirt, enthält ein Salz, welches aus 1 At. Säure und 2 At. Zinkoxyd besteht, $\dot{Zn}^2\ddot{S}$. Das gewöhnlichste Verhältniss bei löslichen basischen schwefelsauren Salzen ist jedoch 3 At. Basis auf 2 At. Säure. Aus dieser Auflösung kann man, nach demselben Chemiker, auf dreierlei Wegen 3 verschieden zusammengesetzte basische Salze erhalten. *a*) Beim freiwilligen Verdunsten krystallisiren daraus lange biegsame Nadeln, die nach ihm, aus $\dot{Zn}^4\ddot{S} + 10\dot{H}$ bestehen. *b*) Wird die Auflösung gekocht, so setzen sich glänzende Blättchen ab, $= \dot{Zn}^4\ddot{S} + 2\dot{H}$. *c*) Wird sie mit vielem Wasser verdünnt, so erhält man einen leichten, voluminösen Niederschlag, $= \dot{Zn}^8\ddot{S} + 2\dot{H}$. Die Zusammensetzung dieser Salze möchte jedoch der Bestätigung bedürfen. Sie hatten alle die Eigenschaft, dass, nach dem Glühen, Wasser neutrales Salz daraus aufnahm.

Schwefelsaures Kali- und *schwefelsaures Ammoniak-Zinkoxyd*, $K\ddot{S}$ und $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{Zn}\ddot{S}$, sind farblose Doppelsalze, die in Krystallform, Zusammensetzung und Wassergehalt mit den oben bei der Talkerde, dem Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobalt- und Nickeloxyd erwähnten entsprechenden Salzen übereinkommen.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak, $\dot{Zn}\ddot{S} + 5NH^3$, erhält man, nach H. Rose, wenn das wasserfreie Salz einer Atmosphäre von Ammoniakgas ausgesetzt wird. Es zerfällt dabei zu Pulver.

Schwefelsaures Nickeloxyd-Zinkoxyd, $\dot{Ni}\ddot{S} + \dot{Zn}\ddot{S}$. Es entsteht, wenn das Nickelsalz mit metallischem Zink digerirt wird, wobei sich Nickeloxyd niederschlägt und Zink mit Entwickelung von Wasserstoff aufgelöst wird, bis sich das Doppelsalz gebildet hat, worauf das Zink nicht mehr einwirkt. Die filtrirte und abgedampfte Auflösung schiesst in hellgrünen Krystallen an, die der Form nach denen von schwefelsaurem Nickeloxyd gleichen, und die in der Luft zu einem weissen Pulver verwittern. Man hat ausserdem auch Verbindungen von schwefelsaurem Zinkoxyd mit schwefelsauren Salzen von Talkerde, Eisenoxydul, Kobaltoxyd und Nickeloxyd als Doppelsalze angeführt; diese sind aber keine Doppelsalze, sondern nur zusammen krystallisirte isomorphe Salze, die sich auch mit solchen Salzen hervorbringen lassen, welche gewöhnlich nicht dieselbe Form haben, wie diess z. B. mit schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul der Fall ist, von welchen im ersteren das Krystallwasser 7 und im letzteren 6 Atome beträgt; wenn sie aber zusammen krystallisiren und die Form von einem der Salze, z. B. die des Eisenoxyduls, annehmen, so beträgt das Krystallwasser sowohl im Zinksalze als im Eisensalze 6 Atome. Diese Verhältnisse sind von Mitscherlich entdeckt worden.

Unterschwefelsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{\ddot{S}}$, wird, nach Heeren, durch Zersetzung von unterschwefelsaurer Baryterde mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhalten. Es ist im Wasser so leicht auflöslich, dass es nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann. Es enthält 6 Atome Krystallwasser. Seine Auflösung wird durch Kochen in schwefelsaures Salz verwandelt.

Schwefligsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\dot{S}$, wird erhalten, wenn das Oxyd in flüssiger, schwefliger Säure aufgelöst wird. Es schiesst in Krystallen an, ist im Wasser schwer auflöslich, in Alkohol unauflöslich, und wird in der Luft leicht zu schwefelsaurem Zinkoxyd oxydirt.

Unterschwefligsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{S}$. Legt man Zink in flüssige, schweflige Säure, so wird es ohne Gasentwickelung

lung aufgelöst; man sieht schwere Streifen von dem Zink herabfliessen, so wie von einem Salze, welches aufgelöst wird. Die Flüssigkeit wird anfangs braungelb, aber sie wird wieder farblos, wenn sie gesättigt ist. Wenn die Vereinigung des Zinks mit der Säure sehr lebhaft ist, so erwärmt sich das Gemenge, es wird Wasser zersetzt, und es bildet sich ein wenig Schwefelwasserstoff, durch welches eine kleine Menge Zink wieder gefällt wird. Diese Auflösung, welche unterschwefligsaures und schwefligsaures Zinkoxyd enthält, giebt nach dem Abdampfen in der Retorte eine syrupsdicke Masse, aus welcher nadelförmige Krystalle anschiessen. Dieses Salz ist sowohl im Wasser als im Alkohol auflöslich; in der Luft wird es allmählig zersetzt und zerfällt zu Pulver. Vor dem Löthrohr entzündet es sich und brennt mit demselben Glanze wie Zink, während die Masse auf allen Seiten dendritisch auswächst. Unterschwefligsaures Zinkoxyd wird auch gebildet, wenn eine Auflösung von schwefligsaurem Zinkoxyd in einem verschlossenen Gefäss mit Schwefel digerirt wird.

Salpetersaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{\dot{N}}$. Aus einer sehr concentrirten, syrupdicken Auflösung krystallisirt es in niedrigen vierseitigen, vierflächig zugespitzten Prismen. Es ist zerfliesslich und im Alkohol löslich. Die Krystalle enthalten, nach Schindler, 39,9 Proc. oder 7 At. Wasser. Das *basische* Salz ist ein weisses, unlösliches Pulver. Schmilzt man, nach desselben Angabe, das neutrale Salz bei einer Temperatur, wobei ein Theil der Säure ausgetrieben wird, ohne dass aber noch die schmelzende Masse etwas abzusetzen anfängt, und behandelt sie nach dem Erkalten mit Wasser, so bleibt ein weisses Pulver von noch nicht ausgemittelter Zusammensetzung zurück, welches, wenn man es mit einer Lösung des neutralen Salzes digerirt, aufschwillt, schneeweiss wird, und dann aus $\dot{Zn}^4\ddot{\dot{N}} + 2\dot{H}$ bestehen soll. War das Salz so lange geschmolzen, dass der Rückstand gelb ist, so enthält er 8 At. Zinkoxyd auf 1 At. Säure und 2 At. Wasser. Die Richtigkeit dieser Angaben muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Phosphorsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}^2\ddot{\dot{P}}$. Man erhält es durch Zersetzung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit phosphorsaurem Alkali. Es ist weiss, pulverförmig und unauflöslich. In einem Ueberschuss von Phosphorsäure wird es aufgelöst, und bildet

dann, nach dem Abdampfen, eine gummiähnliche Masse, die vor dem Löthrohre zur klaren Glasperle schmilzt. Man erhält dasselbe saure Salz, wenn Zink in flüssiger Phosphorsäure aufgelöst wird. Das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas hat einen Nebengeruch, welcher einen Gehalt von Phosphor zu erkennen zu geben scheint. Schmilzt man Zink mit Phosphorsäure, so erhält man ein Gemenge von Phosphorzink und phosphorsaurem Zinkoxyd, und der Phosphor verflüchtigt sich in Form von Gasblasen, die an der Oberfläche der Masse verbrennen.

Phosphorigsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}^2 \ddot{P}$. Es ist im Wasser etwas löslich, und schlägt sich nur unvollständig als ein weisses Pulver nieder, dessen Menge aber beim Erhitzen der Flüssigkeit zunimmt. Es enthält 28,42 Proc. oder 6 Atome Wasser.

Unterphosphorigsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\dot{P}$. Es ist so leicht löslich, dass es nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist.

Ueberchlorsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{\dot{C}}l$. Es ist ein zerfliessliches Salz, welches beim Verdunsten in der Wärme krystallisirt erhalten werden kann.

Chlorsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{\dot{C}}l$. Man erhält es am besten, wenn kohlensaures Zinkoxyd in Chlorsäure aufgelöst wird, weil, wenn man das Chlor durch Zinkoxydhydrat und Wasser leitet, das chlorsaure Salz vom zugleich gebildeten Chlorzink nicht abgeschieden werden kann. Es lässt sich im Wasser leicht auflösen und krystallisirt, nach dem Abdampfen bis zur Consistenz von Syrup, in plattgedrückten Octaëdern. Auf glühenden Kohlen braust es auf, aber es verpufft wegen seines Wassergehalts nicht vollständig. Wird Zink in Chlorsäure aufgelöst, so entwickelt sich Wasserstoffgas, man bekommt aber in der Auflösung, besonders wenn sie sich erwärmt, etwas zugleich gebildetes Chlorzink.

Jodsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{\dot{I}}$, ist im Wasser schwer auflöslich, woraus es in kleinen Krystallkörnern anschiesst. Es schmilzt und verpufft schwach auf Kohle.

Kohlensaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\dot{C}$. Es bildet die eine Art desjenigen Zinkerzes, welches unter dem Namen *Galmei* bekannt ist. Zuweilen findet man es in kleinen rhomboëdrischen Krystallen ohne Wasser. Sowohl metallisches Zink, als Zinkoxydhydrat werden von kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst; es ist aber nicht untersucht, was für eine Verbindung nach Ab-

dunstung der überschüssigen Kohlensäure zurückbleibt. Durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Alkali kann das neutrale Salz nicht erhalten werden, selbst nicht durch kalte Fällung; der hierbei entstehende Niederschlag ist eine Verbindung von 2 Atomen neutralem Carbonat mit 3 Atomen Oxydhydrat, $= 2\dot{Zn}\dot{C} + 3\dot{Zn}\dot{H}$. Diese Verbindung ist also, ähnlich der Magnesia, eine Art Doppelsalz von einer Base und zwei Säuren, von denen das Wasser die eine ist. Sie kommt als Mineral vor, jedoch nur erdig. Nach **Wöhler** kann man sie krystallisirt erhalten, wenn man eine Auflösung von Zinkoxyd in Kali oder Natron an der Luft stehen lässt, so dass sie Kohlensäure anzieht. Die Verbindung setzt sich dann allmählig in kleinen, glänzenden, in Wasser unlöslichen Krystallen ab.

Kohlensaures Natron-Zinkoxyd bildet sich, nach Wöhler, wenn man metallisches Zink einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kocht, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt und Zinkoxyd auflöst. Nach einigen Tagen findet man das übrige, nicht aufgelöste Zink mit kleinen farblosen, stark glänzenden Krystallen bedeckt, die Octaëder und Tetraëder sind. In Wasser sind sie ganz unlöslich; glüht man sie aber, so zieht nachher Wasser kohlensaures Natron aus und hinterlässt Zinkoxyd. Diese Verbindung bildet sich nicht durch Fällung, weder mit neutralem noch zweifach-kohlensaurem Alkali, weder kalt noch kochend, und eben so wenig durch Kochen von Zinkoxyd oder kohlensaurem Zinkoxyd mit kohlensaurem Alkali.

Ein entsprechendes *Ammoniaksalz* erhält man, nach demselben, wenn zu einer Lösung von Chlorzink in Ammoniak kohlensaures Ammoniak gemischt und die Flüssigkeit zum freiwilligen Verdunsten hingestellt wird. Es schiessen dabei Gruppen von prismatischen Krystallen an, die in Wasser unlöslich sind, in der Luft Ammoniak ausdunsten und zu Pulver zerfallen. Dieses Pulver enthält jedoch noch kohlensaures Ammoniak, Kohlensäure und Wasser, welche im Glühen entweichen und 62,2 Proc. Zinkoxyd zurücklassen.

Oxalsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\dddot{C}$, ist ein unauflösliches, weisses Pulver, welches niedergeschlagen wird, wenn Oxalsäure zu einem neutralen Zinksalze, auch zum schwefelsauren gesetzt

wird. Es enthält, nach Schindler, 19 Procente oder 2 At. Wasser.

Borsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{B}^2$, ist unauflöslich, aber durch einen Ueberschuss von Säure wird er auflöslicher und schmilzt im Feuer zu einem gelben Glase. Zink wird wenig oder gar nicht von aufgelöster Borsäure angegriffen.

Kieselsaures Zinkoxyd kommt im Mineralreich krystallisirt vor. Es hat den Namen *Zinkglas* erhalten, und ist wegen des hohen Grades von elektrischer Polarität, die es bei der Erwärmung annimmt, merkwürdig. Bei dem Erhitzen giebt es Wasser und lässt eine milchweisse Masse zurück, welche die Form der Krystalle behält. Die Kieselsäure und das Zinkoxyd enthalten darin eine gleiche Quantität Sauerstoff, und das Wasser enthält halb so viel Sauerstoff als ein jedes derselben, $= 2\dot{Zn}^3\ddot{Si} + 3\dot{H}$.

Zinkoxyd-Aluminat, $\dot{Zn}\ddot{Al}$, kommt im Mineralreich krystallisirt vor; es bildet grüne, sehr harte Octaëder, und wird von den Mineralogen *Gahnit* genannt. Eine kleine Menge von Zinkoxyd ist durch Eisenoxydul ersetzt, was die Ursache der grünen Farbe des Minerals ist.

Essigsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\bar{A}$, ist leicht auflöslich, schiesst in 6seitigen Blättern an, verwittert etwas in trockner Luft, und verbrennt auf Kohle vor dem Löthrohr mit der diesem Metalle eigenthümlichen Erscheinung. Nach Schindler enthält dieses Salz 22,5 Proc. oder 3 Atome Wasser; lässt man es aber in der Wärme krystallisiren, so enthält es nur 1 At.

Weinsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\bar{T}$, ist ein unauflöslicher, weisser Niederschlag, der durch Weinsäure aus den meisten auflöslichen Zinksalzen gefällt wird.

Weinsaures Kali-Zinkoxyd, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Zn}\bar{T}$, wird durch Auflösung von metallischem Zink oder von Zinkoxyd in zweifach-weinsaurem Kali erhalten. Die Auflösung trocknet zu einer gummiartigen, sehr oft durch einen Eisengehalt gelblich gefärbten Masse ein. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird dieses Salz nicht gefällt. Durch Digestion mit Zinkoxyd im Ueberschuss scheidet sich eine basische Verbindung ab. Sulfhydrate fällen das Zink vollkommen aus.

Brenzweinsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}_p\overline{T}$, ist ein im Wasser schwer lösliches Salz, welches in weissen Flocken niederfällt, wenn eine Auflösung des Oxyds in der Säure mit Alkohol vermischt wird. Das saure Salz ist leicht löslich und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Citronensaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\overline{C}$, ist schwer auflöslich und bildet kleine glänzende Krystalle.

Aepfelsaures Zinkoxyd. a) *Neutrales*, $\dot{Zn}\overline{M}$, bildet ein im Wasser schwer auflösliches Salz, schiesst in kurzen, vierseitigen Prismen an, löst sich in 55 Th. kaltem und in 10 Th. kochendem Wasser auf, aber so, dass die Auflösung sauer wird und sich ein basisches Salz unaufgelöst abscheidet. b) *Zweifach*, $\dot{Zn}\overline{M}^2$, schiesst in grossen, regelmässigen, länglichen Quadrat-Octaëdern an, enthält 8,33 Proc. oder 2 At. Krystallwasser. Es schmilzt mit Aufblähen in seinem Krystallwasser und bildet dann ein gummiartiges Salz, welches 23 Th. Wasser zur Auflösung bedarf. c) *Basisches* ist das durch Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser entstehende weisse Pulver. Nach Braconnot hinterlässt es bei dem Verbrennen 48,11 Proc. Zinkoxyd.

Bernsteinsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\overline{S}$, ist auflöslich und schiesst in langen, feinen Krystallblättern an.

Ameisensaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\overline{F}$, ist weniger leicht auflöslich als das essigsaure, und krystallisirt in regelmässigen, bisweilen cubischen Krystallen, welche in Alkohol unauflöslich sind.

Knallsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\dot{C}y$. Nach E. Davy wird es in zweierlei Zuständen erhalten, nämlich als farbloses und als gelbes Salz. Das *farblose Salz* erhält man, wenn man die durch Zersetzung von Knallquecksilber mit Zink entstandene farblose Auflösung freiwillig verdunsten lässt. Sie wird zwar dabei etwas gelb und setzt ein gelbes Pulver ab, aber neben diesem bilden sich dünne, farblose, rhomboïdale Tafeln, von denen sich mit Wasser das gelbe Pulver abspülen lässt. Diese Tafeln sind geschmacklos, im Wasser unlöslich. Sie explodiren mit der äussersten Heftigkeit schon bei + 195°, eben so durch Stoss und Reiben. Auch concentrirte Schwefelsäure veranlasst die Explosion, wenn eine Masse vom Salz damit berührt wird, nicht aber, wenn man das Pulver in die

Säure streut. Dieses Salz wird von kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung riecht beim Erwärmen wie gekochter Hummer. Das *gelbe Salz* entsteht beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme. Dabei wird das Ganze gelb und, wie es scheint, unter gleichzeitiger schwacher Gasentwickelung. Die Flüssigkeit hinterlässt eine tief gelbe Masse, in Gestalt einer spröden Kruste, worin auch kleine gelbe Krystalle. In kochendem Wasser wenig löslich, in kaltem und im Alkohol fast unlöslich; aber leicht löslich in kaustischem Ammoniak. Es explodirt eben so leicht wie das farblose Salz, aber minder heftig. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Explosion zersetzt. Es ist bemerkenswerth, dass im Entstehungszustande sich das Zinksalz im Wasser auflöst, und dass es nachher, wenn es sich daraus abgesetzt hat, darin unlöslich wird.

Selensaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{Se}$. Es gleicht vollkommen dem schwefelsauren Salz. Nach Mitscherlich's Beobachtung giebt die Auflösung dieses Salzes, je nach den Umständen bei der Krystallisation, Krystalle von dreierlei verschiedenen Formen. Ist die Temperatur der Auflösung über $+ 20^{0}$, so krystallisirt das Salz mit 3 Atomen Krystallwasser. Zwischen $+ 20^{0}$ und 15^{0} krystallisirt es in einer anderen Form, nämlich in Quadratoctaëdern, und unter $+ 15^{0}$ nimmt es die prismatische Form an. In diesen beiden letzteren Formen, die es mit dem schwefelsauren Salz gemein hat, enthält es 37,76 Procent oder 7 Atome Krystallwasser.

Selenigsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{Se}$, ist ein im Wasser unauflösliches, weisses Krystallmehl. Erhitzt giebt es erst sein Krystallwasser ab, und schmilzt darauf zur durchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Abkühlen weiss und im Bruch krystallinisch wird. Erhitzt man die geschmolzene Masse bis zu starkem Glühen, so sublimirt sich ein Theil der Säure, die Masse gesteht, und wird dann nicht weiter verändert; es ist jetzt *basisches* selenigsaures Zinkoxyd. Wird das neutrale Salz in überschüssiger Säure aufgelöst, so erhält man ein auflösliches *saures* Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer geborstenen, gummiähnlichen Masse eintrocknet.

Tellurigsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\dot{Te}$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

Arseniksaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}^2\ddot{A}s$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver, welches von der Arseniksäure aufgelöst wird, und dann in cubischen Krystallen als saures Salz anschiesst. Man erhält dieses Salz auch, wenn Zink mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Es entwickelt sich dabei Arsenikwasserstoffgas, und es schlägt sich ein braunes Pulver nieder, welches aus Arsenik, mit einer geringeren Menge Wasserstoffs verbunden, besteht. Werden Zink und Arseniksäure zusammengeschmolzen, so wird das Zink in der Glühhitze unter schwacher Detonation oxydirt, und ein grosser Theil der Säure wird reducirt.

Chromsaures Zinkoxyd. Nach Versuchen von **Wöhler** zersetzen sich schwefelsaures Zinkoxyd und neutrales chromsaures Kali gegenseitig nicht gerade auf; bei Vermischung der beiden aufgelösten Salze entsteht ein flockiger gelber Niederschlag und die Flüssigkeit bleibt, selbst bei überschüssigem Zinksalz, gelb gefärbt. Nach 24 Stunden hat dieser Niederschlag gänzlich seine Beschaffenheit verändert, indem er sich in ein krystallinisches Pulver von einer sehr schönen hellorangegelben Farbe verwandelt hat. Dieser Körper ist eine Verbindung von chromsaurem Zinkoxyd mit chromsaurem Kali. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser löst sie sich, wiewohl nur in sehr geringer Menge, auf, und färbt grosse Mengen von Wasser gelb. Kocht man sie mit Wasser, so löst sich der grösste Theil darin mit tiefgelber Farbe auf, und es bleibt ein helleres, wie es scheint, basischeres, Salz zurück. Beim Erkalten setzt die Auflösung nichts ab. Glüht man die Verbindung, so entweicht Wasser und Sauerstoffgas, und sie verliert 15 Proc. an Gewicht. Der Rückstand ist ein tief braunes Pulver, aus welchem Wasser 21 Proc. vom Gewicht des gelben Salzes neutrales chromsaures Kali auszieht. Was zurückbleibt, ist eine violett braune Verbindung von Chromoxyd mit Zinkoxyd, welche von concentrirter Schwefelsäure langsam mit tief grüner Farbe aufgelöst wird. — Mit zweifach-chromsaurem Kali giebt schwefelsaures Zinkoxyd keinen Niederschlag.

Vanadinsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{V}$, ist weiss und selbst in kochendem Wasser unlöslich. Das *zweifach-saure* Salz ist leicht auflöslich und giebt beim Verdunsten hellorangegelbe Krystalle.

Molybdänsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{Mo}$, ist unauflöslich, weiss, pulverförmig, und wird von stärkeren Säuren aufgelöst.

Molybdänsaures Kali-Zinkoxyd und *molybdänsaures Ammoniak-Zinkoxyd* sind beide im Wasser auflösliche Doppelsalze.

Wolframsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{W}$, ist weiss, pulverförmig und unauflöslich.

Antimonsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{Sb}$, ist ein weisses, im Wasser schwer auflösliches Krystallmehl. Wenn antimonsaures Kali zu der Auflösung eines neutralen Zinksalzes gesetzt wird, so entsteht ein Niederschlag, der sogleich wieder aufgelöst wird, und welcher, erst wenn man etwas mehr zusetzt, unauflöslich bleibt. Der Boden und die innere Seite des Gefässes bedecken sich nach einigen Stunden mit sehr kleinen Krystallen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es Wasser und wird gelb; aber es tritt hierbei nicht dieselbe Feuererscheinung ein, die Antimonsäure mit dem Kupferoxyd und Kobaltoxyd zeigt. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es nicht, und wird nicht reducirt, wenn man nicht Alkali zusetzt.

Uebermangansaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{\ddot{Mn}}$, ist ein zerfliessliches Salz.

C. Schwefelsalze von Zink.

Zink-Sulfocarbonat, $\dot{Zn}\dot{\ddot{C}}$, bildet einen sehr blassgelben, fast weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen gelb oder blass brandgelb und halb durchscheinend ist.

Zink-Sulfocyanhydrat, $\dot{Zn} + \dot{H}\dot{C}y$, wird durch Vermischung des Ammoniumsalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhalten. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der sich langsam vermehrt und ein Sulfocarbonat zu sein scheint. Nach Verlauf von einigen Tagen schiessen an den Wänden des Gefässes pyramidale, olivengrüne Krystalle an, die, nach Zeise's Versuchen, aus Schwefelzink und Schwefelcyanwasserstoffsäure bestehen.

Zink-Sulfotellurit, basisches, $\dot{Zn}^3\ddot{\ddot{Te}}$, ist anfänglich ein hellgelber Niederschlag, der aber allmählig braun wird und zuletzt die Farbe vom Tellursulfid annimmt.

Zink-Sulfarseniat, $\dot{Zn}^2\ddot{\ddot{\ddot{As}}}$, schlägt sich als ein hellgelbes, voluminöses, im Trocknen schön pomeranzengelb wer-

dendes Pulver nieder. Das basische Salz, mit einer bedeutend weniger gelblichen Farbe gefällt, hat aber nach dem Trocknen dieselbe Farbe, wie das neutrale.

Zink-Sulfarsenit, $\dot{Zn}^2\,\overset{'''}{As}$, giebt einen citronengelben, voluminösen Niederschlag; die Flüssigkeit ist farblos. Getrocknet ist er blass pomeranzengelb. In der Rothglühhitze giebt er bei der Destillation einen Theil arseniges Sulfid ab, und hinterlässt eine gelbe, harte, zusammengebackene Materie, welche ein basisches Salz ist. Bei der Schmelzhitze des Glases entweicht auch die letzte Portion vom Sulfid, und es bleibt Schwefelzink zurück.

Zink-Sulfomolybdat, $\dot{Zn}\,\overset{'''}{Mo}$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos.

Zink-Hypersulfomolybdat, $\dot{Zn}\,\overset{''''}{Mo}$, ist ein rother Niederschlag.

Zink-Sulfowolframiat, $\dot{Zn}\,\overset{'''}{W}$, bleibt lange aufgelöst, und schlägt sich erst später als blassgelbes Pulver nieder.

XX Salze von Cadmium.

Sie sind im Allgemeinen weiss und farblos. Die meisten sind in Wasser löslich; die Auflösung ist farblos und hat einen widrigen, metallischen Geschmack. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien, so wie von Kalium-Eisencyanür werden sie mit weisser Farbe, von Schwefelwasserstoff und Sulfhydraten mit orangegelber Farbe niedergeschlagen; von Galläpfeltinktur werden sie nicht gefällt. Zink schlägt das Cadmium in dendritisch zusammengefügten Blättern nieder. Von Eisen aber wird es nicht gefällt.

A. Haloïdsalze von Cadmium.

Chlorcadmium, $\dot{Cd}\,\dot{Cl}$. Es krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, 4seitigen, rechtwinkligen Prismen, ist in Wasser leicht löslich, und verwittert in warmer und trockner Luft. Das verwitterte Salz schmilzt, ehe es noch glüht, und gesteht bei der Abkühlung zur durchsichtigen, blätterig krystallinischen Masse von einem etwas metallischen Perlmutterglanz. An der Luft nimmt es sein Wasser wieder auf und zerfällt zum weissen Pulver. In strengerer Hitze sublimirt sich dieses

Salz in glänzenden, durchsichtigen Schuppen, welche ebenfalls zerfallen, wenn sie der Luft ausgesetzt werden.

Bromcadmium, $\dot{Cd}\dot{Br}$, krystallisirt aus einer warmen concentrirten Auflösung in langen Nadeln, die an der Luft verwittern. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählig abdunstet und das Salz trocken zurücklässt, worauf dieses bei erhöhter Temperatur wieder schmilzt. In der Weissglühhitze sublimirt es sich ohne Rückstand. Es ist in Alkohol und in Aether löslich.

Jodcadmium, $\dot{Cd}\dot{I}$, wird erhalten, wenn man Cadmium mit Jod behandelt, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege. Das Salz löst sich leicht sowohl in Wasser als in Alkohol auf. Es bildet grosse, farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, die an der Luft nicht verändert werden und einen starken Perlmutterglanz haben. Es schmilzt leicht, wird aber während des Abdampfens des Krystallwassers wieder krystallinisch. Bei einer höheren Temperatur wird es in Jod und metallisches Cadmium zersetzt.

Fluorcadmium, $\dot{Cd}\dot{F}$, ist im Wasser schwer auflöslich, löst sich aber in saurem leichter auf. Giebt bei dem Abdampfen eine unregelmässige Salzkruste, die sich an das Gefäss fest ansetzt.

Kieselfluorcadmium, $3\dot{Cd}\dot{F} + 2\dot{Si}\dot{F}^3$, ist im Wasser leicht auflöslich und schiesst nach dem Abdampfen in langen, prismatischen, farblosen Krystallen an, die in der Wärme, mit Beibehaltung ihrer Form, verwittern, dann aber bei der geringsten Berührung zerfallen.

B. Sauerstoffsalze von Cadmium.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\ddot{S}$, schiesst in grossen, durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen an, die dem Zinkvitriol sehr ähnlich sind. Von Wasser wird es leicht aufgelöst, und die Auflösung efflorescirt stark in der Luft. Es verliert in der Wärme sein Krystallwasser, ohne darin zu schmelzen. Man kann es gelinde glühen, ohne dass es zersetzt wird, aber in stärkerer Hitze verliert es einen Theil seiner Säure und bildet ein basisches Salz, welches sich im Wasser nur schwierig auflöst und in Schuppen daraus anschiesst. Das neutrale Salz enthält $25\frac{1}{2}$ Proc. oder 4 Atome Wasser.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak, $\dot{Cd}\ddot{S} + 3\ddot{N}H^3$, wird, nach H. Rose, in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten, wenn man das wasserfreie Salz bis zur Sättigung Ammoniakgas absorbiren lässt.

Unterschwefelsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\ddot{\ddot{S}}$, wird durch Auflösung des kohlensauren Salzes in Unterschwefelsäure und freiwillige Verdampfung der Auflösung als unvollkommen krystallinische Salzmasse erhalten, die einen sehr zusammenziehenden Geschmack hat und in feuchter Luft schnell zerfliesst.

Salpetersaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\ddot{\ddot{N}}$, schiesst in strahlig zusammengefügten Nadeln an und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Die Krystalle enthalten 22 Procent oder 4 Atome Wasser.

Phosphorsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}^2\ddot{\ddot{P}}$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver; es schmilzt bei anfangendem Glühen zu einem durchsichtigen, glasigen Körper.

Phosphorigsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}^2\ddot{\ddot{P}}$, schlägt sich als ein weisses Pulver nieder. Zum Glühen erhitzt, verwandelt es sich, ohne Feuererscheinung, in Phosphat, indem sich etwas Cadmium reducirt.

Unterphosphorigsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\dot{P}$, ist sehr auflöslich und schiesst in kleinen, verworrenen Krystallen an.

Ueberchlorsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\ddot{\ddot{C}}l$, ist ein zerfliessliches Salz, welches jedoch beim Abdampfen seiner Lösung in der Wärme krystallisirt erhalten werden kann.

Kohlensaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\ddot{C}$, ist ein weisses unauflösliches Pulver, enthält kein Wasser, und giebt seine Kohlensäure in der Glühhitze leicht ab. Der Sauerstoff der Kohlensäure ist darin 2mal so gross als der der Basis.

Oxalsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\ddot{C}$, ist ein weisses, auch in überschüssiger Oxalsäure unauflösliches Pulver.

Borsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\ddot{B}^2$, ist ein im Wasser schwer auflösliches, weisses Pulver.

Essigsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\bar{A}$, schiesst in feinen, mehrentheils sternförmig zusammengefügten Nadeln an, die sich an der Luft nicht verändern und von Wasser leicht aufgelöst werden.

Weinsaures Cadmiumoxyd, $\dot{C}d\overline{T}$, ist im Wasser schwer auflöslich und schiesst in kleinen Nadeln an, die sich wie Wolle anfühlen.

Brenzweinsaures Cadmiumoxyd, $\dot{C}d_p\overline{T}$, wird, nach Gruner, erhalten, wenn man das Oxyd in der Säure auflöst und Alkohol zumischt, wodurch das neutrale Salz in weissen Flocken gefällt wird. Im Wasser ist es schwerlöslich, und enthält 6,83 Proc. oder 1 At. Wasser, welches nicht bei + 130° weggeht. Das *saure Salz*, $\dot{C}d_p\overline{T}^2$, ist im Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen vierseitigen Nadeln; es enthält 2 Atome Krystallwasser. Uebrigens ist zu bemerken, dass die Säure nur sehr langsam auf das Oxyd wirkt.

Citronensaures Cadmiumoxyd, $\dot{C}d\overline{C}$, ist nur sehr unbedeutend im Wasser löslich, und bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

Knallsaures Cadmiumoxyd, $\dot{C}d\text{-}\dot{C}y$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in kleinen weissen, undurchsichtigen Nadeln, die in der Wärme sogleich, und bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen gelb werden. Nachdem es sich einmal abgesetzt hat, ist dieses Salz sehr schwer löslich. Es explodirt wie die anderen.

Vanadinsaures Cadmiumoxyd, $\dot{C}d\ddot{V}$, ist fast weiss, und fällt theilweise sogleich nieder, theils setzt es sich später in kleinen Körnern ab. Das *saure Salz* ist auflöslich.

C. Schwefelsalze von Cadmium.

Cadmium-Sulfocarbonat, $\dot{C}d''\dot{C}$, ist ein schön citronengelber Niederschlag, der im Wasser auflöslich ist, denn die Flüssigkeit ist, selbst bei Ueberschuss von Cadmiumoxydsalz, gelb gefärbt.

Cadmium-Sulfotellurit, basisches, $\dot{C}d^3\,''\ddot{T}e$, ist ein gelbes Pulver, welches allmählig braun wird.

Cadmium-Sulfarseniat, $\dot{C}d^2\,'''\ddot{A}s$, bildet einen hellgelben Niederschlag.

Cadmium-Sulfarsenit, $\dot{C}d^2\,'''\dot{A}s$, bildet einen blassgelben Niederschlag, der bei dem Trocknen schön pomeranzengelb wird. Bei dem Erhitzen schmilzt es halb und giebt bei der Destillation einen Theil seines Sulfids ab, worauf eine aufge-

blähte, graue, metallglänzende Materie zurückbleibt, die ein dunkelgelbes Pulver giebt, sowohl Arsenik als Schwefel enthält, und folglich eine basische Verbindung ist.

Cadmium-Sulfomolybdat, $\dot{C}d^{'''}_{2}Mo$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, dessen Farbe bei dem Trocknen nicht dunkler wird. Die Flüssigkeit ist farblos.

Cadmium-Sulfowolframiat, $\dot{C}d^{'''}_{2}W$, fällt sogleich als ein schön citronengelbes Pulver nieder.

XXI. Salze von Blei.

Das Blei bildet nur eine Art von Salzen, von welchen sich die auflöslichen dadurch auszeichnen, dass sie einen zuckersüssen, zusammenziehenden Geschmack haben, farblos sind, von schwefelsauren Salzen und Cyaneisenkalium mit weisser, und von Schwefelwasserstoffgas und Sulfhydraten mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden. Die Bleisalze sind äusserst empfindlich gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas, wie diess schon Th. II. pag. 216 erwähnt worden ist. Zinn und Zink schlagen das Blei aus seinen Auflösungen in metallischer Form nieder.

A. Haloïdsalze von Blei.

Chlorblei, $Pb\dot{C}l$. Blei wird von kochendheisser Chlorwasserstoffsäure langsam und unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Sobald die Flüssigkeit mit Chlorblei gesättigt ist, hört die Auflösung auf. Lässt man sie erkalten, so krystallisirt das Chlorblei heraus, und giesst man dann die saure Flüssigkeit auf das Blei zurück und kocht, so beginnt die Auflösung von Neuem. Dieses Salz erhält man auch, wenn Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und das gebildete Salz mit Wasser ausgekocht wird, welches dasselbe beim Erkalten in Krystallen absetzt. Es wird ferner erhalten, wenn aufgelöste Bleisalze mit einer Kochsalz-Lösung vermischt werden, wobei es sich in Gestalt einer käseähnlichen Masse abscheidet, die aus microscopischen Krystallen besteht. — Aus einer warmen Auflösung in Wasser krystallisirt das Chlorblei in feinen, platten Nadeln, die kein Wasser enthalten. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur braucht es, nach Bischof, 135 Th. Wasser zur Auflösung, allein in kochendem Wasser

ist es bei Weitem löslicher. Salzsäure und mehrere Salze, vor allen Chlorcalcium, vermindern seine Löslichkeit in Wasser und bewirken in seiner gesättigten Lösung einen Niederschlag. In Alkohol ist es unlöslich, enthält aber der Alkohol mehr als 34 Proc. Wasser, so ist es darin löslich, und um so mehr, je mehr Wasser er enthält. — Das Chlorblei ist leicht schmelzbar und kann bei einer höheren Temperatur sublimirt werden. Nach dem Erstarren bildet es eine ungefärbte, durchscheinende, nicht krystallisirte, gesprungene Masse, von den älteren Chemikern *Hornblei* genannt. An offener Luft bis kaum zum Glühen erhitzt, raucht es stark. Was übrig bleibt, wird dabei gelb und enthält dann Bleioxyd eingemischt.

Nach Faraday absorbirt Chlorblei kein Ammoniakgas. Nach H. Rose dagegen nehmen 100 Th. Chlorblei 9,31 Th. Ammoniak auf, entsprechend 3 einfachen Atomen, $= \dot{Pb}\ddot{C}l + 3NH^3$.

Das Chlorblei verbindet sich in mehreren Proportionen mit Bleioxyd zu basischen Salzen, in denen letzteres 2-, 3- und 7mal so viel Blei als das Chlorblei enthält.

1. *Zweifach-basisches Chlorblei*, $\dot{Pb}\ddot{C}l + 2\dot{Pb}$. Dieses kommt als ein farbloses oder gelbliches, krystallisirtes Mineral bei Mendipp in Sommersetshire in England vor. Es ist sehr leicht schmelzbar und löst sich leicht in Säuren auf.

2. *Dreifach-basisches* Chlorblei, $\dot{Pb}\ddot{C}l + 3\dot{Pb}$, erhält man, wenn das neutrale Salz in kochendem Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es ist ein weisses, im Wasser unauflösliches Pulver, welches immer gebildet wird, wenn basische Bleisalze mit Flüssigkeiten gemischt werden, die Chlormetalle enthalten. Es enthält 7 Proc. oder 4 Atome Wasser, welches entweicht, wenn das Salz bis zum Glühen erhitzt wird, wobei es eine blassgelbe Farbe annimmt. In der Rothglühhitze schmilzt es zur hellgelben Masse.

3. *Ueberbasisches Chlorblei*, $\dot{Pb}\ddot{C}l + 7\dot{Pb}$, erhält man, wenn 10 Th. reines Bleioxyd mit 1 Th. reinem Salmiak gemischt und zum Schmelzen erhitzt werden. Das Chlor verbindet sich dann mit dem Blei, das Chlorblei mit dem Bleioxyd, und das Ammoniak wird zersetzt, wobei sein Wasserstoff eine Portion Bleioxyd zu metallischem Blei reducirt, welches zu

Boden sinkt. Wird die geschmolzene Masse langsam abgekühlt, so bildet sie cubische Krystalle. Die erstarrte Masse hat ein blättriges, krystallinisches Gefüge, und, wenn das Bleioxyd rein war, eine schöne und reiche gelbe Farbe, so dass sie zur Malerfarbe angewandt wird. Man nennt sie im Handel *Cassler Gelb.* Es wurde von Turner entdeckt, der es durch Digestion des Bleioxyds mit der Hälfte seines Gewichts Kochsalz erhielt, welches mit Wasser zu einem Brei angerührt wurde. Bei dieser Operation schwillt das Bleioxyd zum weissen Pulver auf, und ein Theil des Natrons wird in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Die alkalische Flüssigkeit, welche ein wenig aufgelöstes Blei enthält, wird abgegossen und das basische Bleisalz gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Im Schmelzen verliert es sein chemisch gebundenes Wasser und wird gelb. Nach Vauquelin braucht man zu 7 Th. Bleioxyd nur 1 Th. Kochsalz. Salpetersäure löst die überschüssige Base auf und verwandelt das Salz in ein neutrales. Kaustisches Kali löst es ohne Rückstand auf.

Basische Doppelsalze von Chlorblei mit anderen Chlorüren. Mehrere Verbindungen der Art sind von Becquerel durch Anwendung einer schwachen und lange fortgesetzten hydroelektrischen Wirkung hervorgebracht worden, und zwar auf folgende Art: die nach unten gewandte Biegung einer halbzollweiten, heberförmig gebogenen Glasröhre wird mit wohl ausgewaschenem feuchten Thon gefüllt, so dass alle Gemeinschaft zwischen den beiden aufwärtsstehenden Schenkeln unterbrochen wird. In den einen Schenkel giesst man alsdann aufgelöstes salpetersaures Bleioxyd, und in den anderen eine concentrirte Lösung der Chlorverbindung eines der folgenden Metalle: Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Strontium, Calcium oder Magnesium; biegt einen Kupferstreifen so, dass er mit jedem Ende in einen der Schenkel so nahe wie möglich an den Thon, aber nicht in denselben, gesenkt werden kann, befestigt denselben in dieser Stellung, und verschliesst die Oeffnungen, um die Verdunstung zu verhindern. Auf demjenigen Schenkel des Kupferstreifens, der in das Chlorür des alkalischen Radikals taucht, bilden sich nach und nach kleine tetraëdrische Krystalle, die nach etwa 8 Monaten eine Höhe von 1 bis 2 Millimetern erreicht haben. Je länger ihre Bildung dauert, um so mehr entstehen an ihren Ecken und

Kanten Abstumpfungen, gleich als ob die wirkende Kraft die Form nicht fertig zu bilden vermöchte. Diese Salze, welche alle gleiche Form haben, kommen auch alle darin überein, dass Wasser das alkalische Chlorür auszieht, während dreifachbasisches Chlorblei als Pulver ungelöst zurückbleibt.

Bromblei, PbBr. Es ist im Wasser schwer löslich, und fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, als ein weisses, krystallinisches Pulver nieder. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem rothen Liquidum, welches beim Erstarren eine schöne citronengelbe Farbe annimmt.

Jodblei, PbJ. Es bildet ein schön citronengelbes, im Wasser wenig lösliches Pulver. Seine Auflösung ist farblos. Nach Denot bedarf es 194 Th. kochendes Wasser, und bei gewöhnlicher Temperatur 1235 Th. zur Auflösung. Beim Erkalten der siedendheissen Lösung scheidet es sich in goldglänzenden, 6seitigen Schuppen ab, und behält nach dem Trocknen diesen Glanz vollkommen bei. Es ist in kaustischem Kali löslich.

Denot hat nicht weniger als 3 basische Verbindungen von Jodblei mit Bleioxyd gefunden. PbJ + Pb entsteht, wenn ein Gemisch von neutralem mit etwas basischem essigsauren Bleioxyd durch Jodkalium gefällt, und aus dem Niederschlag das zugleich gebildete neutrale Jodblei mit Wasser ausgekocht wird, wobei das basische Salz ungelöst bleibt. PbJ + 2Pb entsteht, wenn Jodkalium mit Bleiessig gefällt wird; und PbJ + 5Pb, wenn die Fällung mit überbasischem essigsauren Bleioxyd geschieht. Diese drei Salze sind blassgelb, pulverförmig, in kochendem Wasser unlöslich, und enthalten auf jedes Atom Jodblei 1 Atom Wasser. Sie verlieren dasselbe nicht eher als bei ungefähr + 200°. Nach Denot soll es auch eine blaue Verbindung von Jod mit Blei geben, deren Zusammensetzung aber nicht weiter ausgemittelt ist.

Kalium-Bleijodür, KJ + PbJ. Dieses Doppelsalz schlägt sich in Gestalt von gelben Blättchen nieder, wenn man zu aufgelöstem Jodblei Jodkalium mischt. Am besten bereitet man es, wenn man Jodblei mit einer verdünnten Auflösung von Jodkalium schüttelt. Ist die Auflösung concentrirt und im Ueberschuss vorhanden, so verwandelt sich das Jodblei nach einiger Zeit in octaëdrische Krystalle, worin das Jodblei mit

mit doppelt so viel Jodkalium verbunden ist, $= 2KJ + PJ$. Von Wasser werden diese Salze in der Art zersetzt, dass das Jodkalium ausgezogen wird. — Ein ähnliches Doppelsalz bildet sich mit Jodammonium.

Fluorblei. Das *neutrale*, PbF, ist sehr unbedeutend im Wasser auflöslich und wird durch freie Fluorwasserstoffsäure nicht auflöslicher. Es bildet ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, welches man durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Fluorwasserstoffsäure, oder durch Zersetzung von kohlensaurem Bleioxyd mit Fluorwasserstoffsäure rein erhält. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, von welchen es bei dem Abdampfen zersetzt wird. — *Basisches* wird erhalten, wenn man das neutrale mit kaustischem Ammoniak behandelt, oder wenn man eine Fluor-Verbindung mit Bleioxyd zusammenschmilzt. Es löst sich im Wasser in viel grösserer Menge auf, als das neutrale Salz, und schmeckt zusammenziehend; an der Luft zieht die Auflösung Kohlensäure an und setzt kohlensaures Bleioxyd, mit Fluorblei gemengt oder vielleicht auch verbunden, ab.

Chlor-Fluorblei entsteht, wenn eine Auflösung von Chlorblei mit Fluornatrium, oder wenn essigsaures Bleioxyd mit einem aufgelösten Gemenge von 2 Th. Fluornatrium und 3 Th. Kochsalz gefällt wird. Das Doppelsalz ist in geringer Menge im Wasser auflöslich und vermindert sich folglich bei dem langsamen Auswaschen, aber ohne dass sich das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen verändert, so wie es mit dem entsprechenden Bariumsalze der Fall ist. Es ist in Salpetersäure auflöslich und schmilzt bei erhöhter Temperatur.

Bor-Fluorblei, $PbF + BF^3$, entsteht, wenn kohlensaures Bleioxyd so lange zu Borfluorwasserstoffsäure zugesetzt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Die Auflösung, bis zur Syrups-Consistenz abgedampft, schiesst in langen, prismatischen Krystallen an. Bei dem freiwilligen Verdampfen krystallisirt das Salz äusserst schwierig in vierseitigen Tafeln oder Prismen, welche dem Bariumsalze gleichen. Die Krystalle haben einen anfangs süssen, hintennach aber säuerlichen und zusammenziehenden Geschmack. Es wird sowohl von Alkohol als von Wasser theilweise zersetzt, unter Bildung einer sauren Auflösung und Abscheidung eines weissen Pulvers.

Kiesel-Fluorblei, $3PbF + 2SiF^3$, ist ein im Wasser sehr leicht auflösliches Salz, das zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, die sich wieder ohne Rückstand im Wasser auflöst. Es schmeckt süss, wie die Bleisalze.

Titan-Fluorblei ist im Wasser leicht auflöslich und schiesst bei dem Abdampfen in kleinen, farblosen Krystallen an, die anfangs säuerlich und hintennach süss und zusammenziehend schmecken. Es löst sich ohne Rückstand im Wasser auf.

Cyanblei, $Pb\dot{C}y$, wird als ein im Wasser unauflösliches Pulver niedergeschlagen. Bei der Destillation giebt es Stickgas und Kohlenblei, welches, wenn die Hitze nicht zu stark war, pyrophorisch ist. Das Cyanblei scheint keine solche Doppelcyanüre, wie z. B. das Cyaneisen, zu geben, sondern verhält sich wie die Cyanüre der mehr basischen Metalle, und verbindet sich, wie Cyankalium, mit Cyaneisen, Cyannickel, Cyangold etc.

Blei-Eisencyanür, $2Pb\dot{C}y + Fe\dot{C}y$, ist ein gelblich weisses, im Wasser unlösliches Pulver, welches kein Wasser enthält. Nach dem Verbrennen hinterlässt dieses Salz eine chemische Verbindung von 1 Atom Eisenoxyd mit 2 Atomen Bleioxyd, die leicht schmelzbar ist und stark alkalisch reagirt, ohne Alkali zu enthalten. Das Bleieisencyanür bildet kein Tripelsalz mit dem Kaliumeisencyanür, selbst nicht, wenn dieses bei der Fällung im Ueberschuss angewendet wird. Enthält aber dieses Salz Magnesiumeisencyanür, so bleibt dieses in Verbindung mit dem gefällten Bleisalz.

Blei-Eisencyanid, $3Pb\dot{C}y + Fe\dot{C}y^3$, ist ein im Wasser etwas lösliches, krystallisirendes Salz, dessen bereits unter den Verbindungen des Eisencyanids erwähnt wurde.

Blei-Nickelcyanür, $2Pb\dot{C}y + Ni\dot{C}y$, scheidet sich erst nach einiger Zeit als ein gelbes krystallinisches Pulver ab, wenn man die Auflösung eines Bleisalzes mit dem Kalium-Doppelcyanür vermischt.

Schwefelcyanblei, $Pb\ddot{\dot{C}}y$. Vermischt man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer Auflösung von Schwefelcyankalium, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, sondern es bildet sich erst nach einiger Zeit eine Menge kleiner, gelblicher glänzender Krystalle, die beständig an Grösse zunehmen. Hatte man die Auflösungen warm und verdünnt mit

einander vermischt, so bilden sich unter den kleineren einzelne grössere Krystalle aus, die durch ihren ausserordentlichen Glanz und ihr starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet sind. In kaltem Wasser ist dieses Salz kaum löslich; durch längeres Waschen verlieren die Krystalle ihren Glanz und durch siedendes Wasser werden sie zersetzt, indem dieses sauer wird und ein völlig unauflösliches gelbes Pulver zurücklässt. Das Schwefelcyanblei enthält kein Wasser. Beim Erhitzen entwickelt es Schwefel, Stickgas und Schwefelkohlenstoff und hinterlässt metallisches Schwefelblei. — Ein *basisches* Schwefelcyanblei, $\dot{Pb}\ddot{C}y + \dot{Pb}$, erhält man in Gestalt eines weissen, käsigen Niederschlags, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd oder ein Gemisch des neutralen mit Ammoniak mit Schwefelcyankalium vermischt. — Diese Angaben sind von Liebig. Früher glaubte man unrichtigerweise, das Schwefelcyanblei sei im Wasser leicht löslich, selbst zerfliesslich.

B. Sauerstoffsalze von Blei.

Schwefelsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{S}$. Im Mineralreich kommt es in farblosen, durchsichtigen Krystallen vor. Es entsteht, wenn man Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz in die Auflösung eines Bleisalzes giesst. Es fällt dann in Gestalt eines weissen, schweren, in Wasser unlöslichen Pulvers nieder. Ganz unlöslich ist es indessen nicht, und selbst im Ueberschusse zugesetzt, vermögen Bleisalze niemals den ganzen Schwefelsäure-Gehalt aus einer Flüssigkeit abzuscheiden. Das schwefelsaure Bleioxyd enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung. Von Kohle wird es zu Schwefelblei reducirt. Schwefelsäure wirkt so wenig auflösend auf Blei, dass man nicht allein Blei mit der concentrirten Säure kochen kann, ohne dass es bedeutend angegriffen wird, sondern diese Säure benimmt auch der Salpetersäure den grössten Theil ihres Auflösungsvermögens, wenn ein Gemisch der beiden etwas concentrirten Säuren mit metallischem Blei digerirt wird. In einer Flüssigkeit, die freie Schwefelsäure enthält, ist das schwefelsaure Bleioxyd unauflöslich. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure dagegen wird es, besonders mit Hülfe von Wärme, in ziemlich grosser Menge aufgelöst; beim Erkalten setzt die Auflösung Krystalle

von Chlorblei ab. Auch von Salpetersäure wird es in geringer Menge aufgelöst. Nach Bischof löst sich 1 Th. bei + 12° in 172 Th. Salpetersäure von 1,144 spec. Gewicht, in 969 Th. einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak von 1,29 spec. Gewicht, und in 47 Th. einer Auflösung von essigsaurem Ammoniak von 1,036 spec. Gewicht. Das Auflösungsvermögen dieses letzteren Salzes kann bei der Analyse nützlich werden, in Fällen, wo schwefelsaures Bleioxyd von anderen gefällten Verbindungen getrennt werden soll. — Nach Berthier's Versuchen schmilzt ein Gemenge von 2 Th. schwefelsaurem Bleioxyd und 1 Th. schwefelsaurem Natron zu einem klaren Liquidum zusammen, welches zu einer undurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse erstarrt.

Unterschwefelsaures Bleioxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Pb}\ddot{S}$. Nach Heeren erhält man es am besten durch Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd in Unterschwefelsäure. Bei dem freiwilligen Verdampfen schiesst das Salz in grossen, im Wasser leicht auflöslichen, luftbeständigen Krystallen an. Sie enthalten 16,38 Proc. oder 4 At. Krystallwasser. 2. *Basisches.* Wird eine Auflösung von neutralem Salz mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Ammoniaks vermischt, so erhält man einen aus sehr feinen, verworrenen, haarförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag, der nach Heeren $\dot{Pb}^2\ddot{S}$ ist. Wird dieser mit Ammoniak übergossen, so nimmt er die Gestalt eines zarten Pulvers an, welches ein von dem vorhergehenden verschiedenes basisches Salz ist. Beide Salze sind im Wasser auflöslich, jedoch ersteres am leichtesten; beide reagiren alkalisch und ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Auch enthalten beide Krystallwasser.

Schwefligsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{S}$, ist im Wasser unauflöslich; beim Glühen wird es in ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei verwandelt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in schwefelsaures Bleioxyd. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure entwickeln daraus schweflige Säure.

Unterschwefligsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{S}$, wird, nach Herschel, erhalten, wenn ein auflösliches Bleisalz in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Kali getröpfelt wird. Der zuerst gebildete Niederschlag löst sich wieder auf, aber er

wird nachher beständig. Es ist nach dem Trocknen ein weisses, mehliges Pulver, welches zu seiner Auflösung 32,66 Th. Wasser bedarf. Bis nahe an + 100° erwärmt, wird es schwarz, und bei einer erhöhten Temperatur entzündet es sich und glimmt wie Feuerschwamm, auch nachdem man es vom Feuer genommen hat. In trockener Destillation giebt es schwefligsaures Gas und verwandelt sich in ein Gemenge von Schwefelblei mit etwas schwefelsaurem Bleioxyd.

Salpetersaures Bleioxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Pb}\ddot{\dot{N}}$. Es entsteht, wenn man Blei in Salpetersäure auflöst und die Auflösung zur Krystallisation abdampft. Es schiesst in regulären, octaëdrischen Krystallen an, die bisweilen durchsichtig, bisweilen weiss und undurchsichtig sind; es wird von 7½ Th. kaltem und von viel weniger siedend heissem Wasser aufgelöst. In salpetersäurehaltigem Wasser ist es weniger löslich, so dass aus einer gesättigten Lösung im Wasser ein guter Theil des Salzes durch Zumischung von Salpetersäure gefällt werden kann. In concentrirter Salpetersäure ist es unlöslich. Eben so in Alkohol. In Krystallen auf's Feuer geworfen, zerknistert es. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es schmilzt beim Glühen und wird dabei zersetzt, giebt Sauerstoffgas und salpetrigsaures Gas, und es bleibt endlich gelbes Oxyd zurück.

2. *Einfach-basisches*, $\dot{Pb}^2\ddot{\dot{N}}$ $(= \dot{Pb}\ddot{\dot{N}} + \dot{Pb})$. Dieses Salz entsteht, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit kaustischem Ammoniak so niedergeschlagen wird, dass nicht die ganze Menge des Bleioxyds niederfällt. Es ist ein weisses Pulver, welches sich nur wenig im Wasser auflöst und einen rein zusammenziehenden Geschmack hat. Man kann dieses basische Salz auch erhalten, wenn eine verdünnte Auflösung des neutralen Salzes mit feingeriebenem Bleioxyd gekocht wird. Beim Abdampfen schiesst es in feinen Schuppen an. Es ist in kaltem Wasser schwer auflöslich, wird aber in grösserer Menge von kochendem Wasser aufgelöst. Langsam abgedampft, schiesst es in kleinen, durchsichtigen Krystallkörnern an, die, wenn sie erhitzt werden, mit ausserordentlicher Heftigkeit zerknistern. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser.

3. *Zweifach-basisches*, $\dot{Pb}^3\ddot{\dot{N}}$ $(= \dot{Pb}\ddot{\dot{N}} + 2\dot{Pb})$, entsteht, wenn salpetersaures Bleioxyd mit Ammoniak niedergeschlagen

wird, so dass nur ein sehr geringer Ueberschuss von Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt, oder wenn der Ueberschuss von Ammoniak so nahe als möglich durch Zusatz von salpetersaurem Blei weggenommen wird, so dass die Flüssigkeit nach einer kurzen Digestion nicht mehr nach Ammoniak riecht, aber raucht, wenn ein in Chlorwasserstoffsäure getauchter Glasstab genähert wird. Es ist ein weisses Pulver, welches von reinem Wasser in geringem Grade aufgelöst, aber von solchen Salzen, die seine Zusammensetzung nicht verändern, daraus wieder niedergeschlagen wird. Erhitzt giebt es $3\frac{1}{2}$ Proc. seines Gewichts Wasser und wird gelb, aber es erhält bei dem Erkalten seine weisse Farbe wieder. Gelinde geglüht giebt es 83 Proc. Bleioxyd als ein citronengelbes Pulver. Das Bleioxyd enthält also 2mal so viel Sauerstoff als das Wasser, d. h. 2 Atome Salz sind mit 3 At. Wasser verbunden.

4. *Fünffach-basisches*, $\dot{Pb}^6 \ddot{\dot{N}}$ $(= \dot{Pb}\ddot{\dot{N}} + 5\dot{Pb})$, bildet sich, wenn salpetersaures Bleioxyd mit überschüssigem kaustischen Ammoniak digerirt wird. In diesem Salze sättigt die Säure 6mal so viel Base als im neutralen, und man mag einen noch so grossen Ueberschuss von Ammoniak anwenden, so behält das Bleioxyd die Säure auf diesem Punkt der Sättigung. Es ist ein schneeweisses, im Wasser beinahe ganz unauflösliches Pulver, welches ein Gefühl von Zusammenziehung auf der Zunge erregt. Bei der Destillation giebt es erst 1,85 Proc. Wasser, wird gelb und behält, nachdem es erkaltet ist, diese Farbe. Geglüht bleiben 90,8 Proc. eines schön citronengelben Oxyds zurück. Der Sauerstoff des Wassers beträgt in diesem Salze $\frac{1}{4}$ von dem des Bleioxyds, d. h. auch hier sind 2 At. Salz mit 3 At. Wasser verbunden.

Salpetrigsaures Bleioxyd wird in nicht weniger als 3 verschiedenen Sättigungsstufen erhalten, in welchen das relative Verhältniss der Base wie 1, 2 und 4 ist. Wenn man 100 Th. salpetersaures Bleioxyd im Wasser auflöst und die Auflösung mit 78 Th. dünn ausgeklopftem metallischen Blei kocht, so wird das Blei aufgelöst, und es entwickelt sich eine kleine Quantität Stickoxydgas. Nach der Auflösung des Blei's hat man eine gelbe Flüssigkeit, aus der bei dem Erkalten ein schuppiges, goldgelbes, glänzendes Salz krystallisirt, welches *einfach-basisches salpetrigsaures Bleioxyd*,

$\dot{Pb}^2\ddot{N}$, ist und 6,44 Proc. oder 2 At. Wasser enthält. Dieses Salz reagirt alkalisch, lässt sich in kaltem Wasser nur schwer auflösen, und die Auflösung wird trübe, wenn das Wasser atmosphärische Luft oder Kohlensäure enthält. Concentrirte Säuren entwickeln daraus salpetrige Säure als einen dicken, dunkelrothen Dampf. Bei einer höheren Temperatur wird es, ohne zu schmelzen, zersetzt, und giebt theils flüssige, d. i. wasserhaltige, theils dampfförmige salpetrige Säure. Dieses Salz wurde von Proust zuerst entdeckt, welcher seine Bildung der Reduction des Bleioxyds zu einer niedrigeren Oxydationsstufe zuschrieb.

Wenn 100 Th. dieses Salzes in $+75^0$ warmen Wasser aufgelöst und mit 35 Th., vorher mit 4 Th. Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure gemischt werden, so wird die Hälfte des Bleioxyds davon gesättigt, und man erhält eine dunkelgelbe Auflösung von *neutralem salpetrigsauren Bleioxyd*, $\dot{Pb}\ddot{N}$. Man kann es auch erhalten, wenn das basische Salz zu einem Pulver gerieben, mit lauwarmen Wasser übergossen und ein Strom von kohlensaurem Gas durch die Mischung geleitet wird, bis die überschüssige Base mit Kohlensäure gesättigt ist. Die erhaltene gelbe Auflösung wird im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft, wobei das Salz in dunkelgelben Krystallen anschiesst, die der Form nach dem salpetersauren Bleioxyd ähnlich sind. Sie enthalten $5\frac{2}{3}$ Proc. oder 1 Atom Wasser. Dieses Salz ist im Wasser auflöslicher als das letztgenannte. Dampft man die Auflösung in offener Luft ab, so oxydirt sich die Säure zu Salpetersäure, und es bildet sich salpetersaures Bleioxyd. Wird die Auflösung über $+80^0$ erhitzt, so giebt sie, so wie alle salpetrigsauren Salze, Stickoxydgas, und es bildet sich basisches salpetersaures Bleioxyd. Erhitzt man das trockene Salz in einer Retorte, so schmilzt es zur braunen, undurchsichtigen Flüssigkeit, geräth in Kochen und wird zersetzt, aber es erhält sich lange flüssig. Es bleibt endlich ein zusammengebackenes Bleioxyd zurück. Das durch Zusammenreiben von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Chlorblei gebildete Salz ist nicht untersucht. *Dreifach-basisches*, $\dot{Pb}^4\ddot{N}$, wird erhalten, wenn 1 Th. salpetersaures Bleioxyd in 50 Th. Wasser aufgelöst, in einem langhalsigen gläsernen Kolben mit $1\frac{1}{2}$ Th. dünn geschlagenem Blei, so lange sich etwas Blei auflöst, gekocht wird. Während des

Erkaltens der Flüssigkeit schiesst dieses Salz in kleinen ziegelfarbigen Schuppen an, die öfters in halbkugelförmigen Gruppen zusammensitzen. Ist die Flüssigkeit zu concentrirt, so bleibt es nicht aufgelöst, sondern es setzt sich dann während des Kochens auf's Blei ab; die Farbe desselben ist dann weit blasser, obgleich die Zusammensetzung dieselbe ist. In kaltem Wasser lässt es sich sehr schwer auflösen, reagirt stark alkalisch, und wird in der Luft gar nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur giebt es zuerst 1,88 Proc. oder 1 Atom Wasser und nachher seine Säure ab, und es bleibt endlich Bleioxyd zurück, welches die Form des angewandten Salzes behält.

Ehe ich die salpetrigsauren Bleisalze verlasse, werde ich einige Worte über den Prozess zu ihrer Darstellung anführen, welcher viel verwickelter ist, als es bei dem ersten Anblick scheinen könnte. Ich habe erwähnt, dass er von einer Entwickelung von Stickoxydgas begleitet wird, dessen Bildung jedoch nicht von der Wirkung des Blei's auf die im Salze befindliche Salpetersäure herrühren kann, wenn diese zu salpetriger Säure reducirt werden soll. Auch rührt sie nicht davon her, sondern sie hängt von der Zersetzung des salpetrigsauren Salzes ab, welches sich schon gebildet hat, weil die salpetrigsauren Salze, wie ich pag. 34 angeführt habe, durch Kochen in salpetersaure zersetzt werden, und zwar so, dass sich Stickoxydgas entwickelt. Zwischen $+ 50^{0}$ und $+ 55^{0}$ fängt die Wirkung des Blei's auf die Salze an; aber wenn die Bleiauflösung mit dem eingelegten Blei bei einer Temperatur zwischen $+ 69^{0}$ und $+ 78^{0}$ gehalten wird, so löst sich das Blei schneller auf und die Flüssigkeit wird gelb, ohne dass sich eine Gasart entwickelt. Erst wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von $+ 80^{0}$ und darüber erreicht hat, fängt das Gas an sich zu entwickeln. Die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds kann in 3 Perioden eingetheilt werden. In der ersteren werden anfangs basisches salpetersaures und neutrales salpetrigsaures Bleioxyd gebildet, und dieses fährt fort, bis das Salz noch einmal so viel Blei, als es vorher enthielt, aufgenommen hat, und die Flüssigkeit setzt bei dem Erkalten ein Gemenge von basischem salpetersauren und basischem salpetrigsauren Bleioxyd ab. Die zweite Periode dauert, bis die Flüssigkeit $1\frac{1}{4}$mal so viel Blei, als sie vorher enthielt,

d. i. 78 Proc. vom Gewicht des Salzes, aufgelöst hat; die ganze Menge des basischen salpetersauren Bleioxyds hat sich dann zu dem basischen Salze verwandelt, worin die Säure 3mal so viel von der Base aufnimmt als im neutralen. Wenn die Flüssigkeit erkaltet, setzt sich jetzt ein Gemenge von diesem Salze mit dem ersten basischen salpetrigsauren in einer solchen Proportion ab, dass $\frac{1}{3}$ der Salpetersäure sich noch unzersetzt im vorigen befindet und $\frac{2}{3}$ davon, in salpetrige Säure verwandelt, in letzterem zurückbleiben. Bei der dritten Periode fängt das salpetrigsaure Salz an, überbasisch zu werden, erst durch die Zersetzung des salpetersauren Salzes, und dann durch Zersetzung einer Quantität salpetriger Säure des noch rückständigen ersten basischen salpetrigsauren Salzes, wodurch sich also, gegen das Ende der Operation, durch die Oxydation des Blei's Stickoxydgas entwickelt. Wenn die ganze Quantität der salpetrigen Säure zu einem überbasischen Salze verwandelt ist, so haben 100 Th. salpetersaures Bleioxyd $137\frac{1}{2}$ Th. Blei aufgelöst, oder $2\frac{1}{5}$mal so viel, als es vorher enthielt. Es ist jedoch schwer, diese ganze Quantität aufzulösen; man kommt leicht zu 130; aber man muss es lange kochen lassen, um zu 135 hinauf zu kommen, und immer bleibt durch die Verdünnung des letzten Rückstandes und durch die Auflösung des schon gebildeten überbasischen Salzes eine kleine Portion vom ersten basischen Salze in der Flüssigkeit unzersetzt zurück.

Phosphorsaures Bleioxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Pb}^2\ddot{\dot{P}}$, bildet ein weisses, unauflösliches Pulver. Es wird sowohl von Salpetersäure, als von kaustischem Kali und Natron aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es und krystallisirt während des Erkaltens. Schmilzt man eine kleine Kugel davon vor dem Löthrohr, so krystallisirt es im Augenblick des Gestehens mit gewöhnlich grossen und deutlichen Facetten. Im Moment des Gestehens wird die Kugel wieder auf einen Augenblick glühend. Dieses Salz wird bei einer höheren Temperatur von Kohlenpulver äusserst schwierig zersetzt, man erhält Phosphor, und es bleibt Blei zurück. Phosphorsaures Bleioxyd bildet mit dem salpetersauren Bleioxyd leicht Doppelsalze; man muss es daher nicht aus salpetersaurem Bleioxyd niederschlagen, sondern sich bei dieser Operation ent-

weder des Chlorblei's bedienen, oder das salpetersaure Bleioxydsalz in die Auflösung des phosphorsauren giessen.

2. *Saures*, $\dot{Pb}^3\ddot{\dot{P}}^2$, erhält man, wenn eine kochendheisse Auflösung von Chlorblei in eine Auflösung von zweifach-phosphorsaurem Natron gegossen wird. Der Niederschlag ist ein weisses Pulver, welches durch Waschen mit kochendheissem Wasser nicht zersetzt wird.

3. *Halb-basisches*, $\dot{Pb}^3\ddot{\dot{P}}$, entsteht, wenn das neutrale Salz, in noch nassem Zustande, mit Ammoniak digerirt wird, oder wenn essigsaures Bleioxyd in ein neutrales phosphorsaures Salz eingetröpfelt wird; in der Flüssigkeit wird Essigsäure frei. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird die überschüssige Basis reducirt und das neutrale Salz schmilzt zu einer Perle.

Chlorblei mit basischem phosphorsauren Bleioxyd, $\dot{Pb}\dot{C}l + 3\dot{Pb}^3\ddot{\dot{P}}$. Aus dieser Verbindung bestehen die Mineralien, welche unter dem Namen *Grün-* und *Braunbleierz* bekannt sind. Sie sind theils in grünen, theils braunen, seltner in farblosen, 6seitigen Prismen krystallisirt, und die Phosphorsäure ist nicht selten theilweise durch Arseniksäure ersetzt. Man hielt sie lange für die neutrale Verbindung der Säure mit Bleioxyd; Wöhler wies zuerst ihre wahre Zusammensetzung nach.

Salpetersaures mit phosphorsaurem Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{\dot{N}} + \dot{Pb}^2\ddot{\dot{P}}$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn phosphorsaures Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Von reinem Wasser, welches das salpetersaure Bleioxyd aufnimmt und das phosphorsaure unaufgelöst zurücklässt, wird es zersetzt.

Phosphorigsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}^2\ddot{\dot{P}}$, erhält man, wenn das liquide Phosphorsuperchlorür im Wasser aufgelöst, durch kaustisches Ammoniak gesättigt, und die Auflösung zu einer kochendheissen Auflösung von Chlorblei gemischt wird. Der dabei entstehende Niederschlag ist voluminös und ist ein Doppelsalz von Chlorblei und phosphorigsaurem Bleioxyd, aus welchem das Chlorblei mit kochendheissem Wasser ausgezogen werden kann. Man setzt das Waschen fort, bis eine kleine Portion des Niederschlages, in Salpetersäure aufgelöst, von salpetersaurem Silberoxyd nicht niedergeschlagen wird.

Das erhaltene Salz ist weiss. Es enthält $3\frac{1}{4}$ Proc. Wasser, dessen Sauerstoff halb so viel als der des Bleioxyds beträgt, was 1 Atom Wasser auf 2 At. Salz ausmacht. Bei der Destillation giebt es ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoffgas, und hinterlässt ein Gemenge von neutralem und halbbasischem phosphorsauren Bleioxyd. Von kalter Salpetersäure wird es aufgelöst, ohne dass sich die phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt. Ammoniak zieht einen Theil der phosphorigen Säure aus und bildet ein *basisches Salz*, worin die Säure mit 3mal so viel Basis als im neutralen Salze verbunden zu sein scheint.

Chlorblei mit phosphorigsaurem Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\dot{C}l + \dot{Pb}^2\,\dot{P}$. Seine Bereitung und Zersetzung durch kochendes Wasser ist so eben angegeben worden.

Unterphosphorigsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\dot{P}$. Es bildet blättrige Krystalle, löst sich langsam in Wasser, ist unlöslich in Alkohol. Indem man Alkohol in seine wässrige Lösung giesst, lässt es sich vollständig in perlmutterglänzenden Blättchen niederschlagen. Es verbindet sich mit Bleioxyd und bildet ein in Wasser lösliches basisches Salz, welches alkalisch reagirt, und sich aus der Auflösung bald als ein sandiges Krystallpulver abzusetzen anfängt. Mit Hülfe der Wärme reducirt die unterphosphorige Säure das Bleioxyd. Von Ammoniak wird dieses Salz in der Art zersetzt, dass Bleioxydhydrat ungelöst bleibt und sich ein Theil des Salzes auflöst, um mit dem Alkali ein Doppelsalz zu bilden, aus welchem beim Abdampfen das Ammoniak entweicht, indem sich *fünffach-basisches* unterphosphorigsaures Bleioxyd absetzt.

Ueberchlorsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\dddot{C}l$, krystallisirt in prismatischen Nadeln, hat einen schwach süssen, aber äussert zusammenziehenden Geschmack, wird in der Luft nicht feucht, und löst sich in einem gleichen Gewicht Wasser.

Chlorsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\ddot{C}l$, erhält man durch Auflösen von Bleioxyd in Chlorsäure. Es ist leichter löslich als Chlorblei. Es krystallisirt in glänzenden Blättern. Chlorgas, in ein Gemenge von Bleioxyd und Wasser geleitet, bildet, wie bereits früher erwähnt wurde, Chlorblei und braunes Bleisuperoxyd.

Chlorigsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{\dot{C}}l$. Man bereitet es auf die Weise, dass man basische chlorigsaure Kalkerde mit Salpetersäure neutralisirt und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt. Dabei fällt Chlorblei nieder und chlorigsaures Bleioxyd bleibt aufgelöst. Die Auflösung bleicht die Pflanzenfarben, und hat, gleich anderen Bleisalzen, einen süssen Geschmack. Allein sie fängt bald an, sich zu zersetzen, es scheidet sich Bleisuperoxyd ab und es wird Chlor frei in Folge der Reduction der chlorigen Säure.

Bromsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{\dot{B}}r$. Man weiss von ihm nur, dass es auflöslich ist.

Jodsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{\dot{I}}$, schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, ist aber in überschüssiger Säure löslich.

Kohlensaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\dot{C}$. Als Mineral kommt es in farblosen, durchsichtigen Krystallen vor und wird *Weissbleierz* genannt. Es wird fabrikmässig im Grossen bereitet und ist im Handel unter dem Namen *Bleiweiss* bekannt. Es bildet sich, wenn aufgelöste Bleisalze mit kohlensauren Alkalien niedergeschlagen werden, oder wenn metallisches Blei bei + 45° den Dämpfen von Essig ausgesetzt wird. Das letztere Verfahren wird im Grossen angewendet, und das dabei erhaltene kohlensaure Blei hat, ausser den geringeren Bereitungskosten, vor dem mit Alkali niedergeschlagenen den Vorzug, als Malerfarbe besser zu decken. Man bereitet es folgendermaassen: In einen steinernen Topf giesst man Essig, und 2 Zoll über die Oberfläche des Essigs stellt man auf ein Kreuz von Holz eine in eine Rolle aufgewickelte Bleiplatte, welche 6 Fuss lang, 6 Zoll breit und ungefähr $\frac{1}{10}$ Zoll dick ist. Sie ist so zusammengerollt, dass die Wände ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll von einander abstehen. Viele solcher Töpfe werden in ein Bett von gehacktem Stroh, das mit Pferdeurin befeuchtet wird, oder in ein Bett von Gerberlohe gesetzt und mit Bleiplatten belegt. Nach ungefähr 4 Wochen ist die Oberfläche des Blei's mit einer Rinde von Bleiweiss bedeckt, die durch Aufrollen des Blei's losgebrochen und darauf mit einer Metallbürste abgekratzt wird. Das unverzehrte Blei wird wieder eingesetzt, bis es völlig in kohlensaures Blei verwandelt ist. Das erhaltene Bleiweiss wird zu Pulver gemahlen und geschlämmt. Bei dieser Gelegenheit ist es für die Reinheit der Farbe höchst

wesentlich, dass die Bleiplatten so dünn seien, dass sie völlig durchfressen werden, denn sonst wird die Farbe vom unangegriffenen Metall, welches sich als eine graue Rinde mit der inneren Lage von Bleiweiss mischt, verunreinigt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei einer Temperatur unter + 35° das Bleiweiss immer mit grauen metallischen Bleitheilen gemischt, dass es dagegen bei der Temperatur, die + 50° übersteigt, gelblich wird. Wie der Essig dabei wirke, ist nicht hinreichend ausgemittelt. Versuche, die in diesen letzteren Jahren im Grossen angestellt worden sind, haben gezeigt, dass, je besser die Luft ausgeschlossen wird, desto schöner das Bleiweiss ausfällt; man hat also Ursache, zu vermuthen, dass der Essig sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure für das Bleiweiss liefere, wobei er vermuthlich in dieselbe ätherartige Flüssigkeit verwandelt wird, die man erhält, wenn essigsaure Metallsalze destillirt werden. Die hier angeführte Methode, Bleiweiss darzustellen, wurde zuerst in Holland angewendet. Das so gewonnene, ehemals so genannte holländische Bleiweiss ist nie völlig weiss, weil durch die Verwesung des mit Urin befeuchteten Strohes oder der Lohe, in welchem die Töpfe erwärmt werden, ein wenig Schwefelwasserstoff entsteht, welcher vom Blei gebunden wird. Sehr häufig wird das Bleiweiss mit Kreide und namentlich mit gemahlenem Schwerspath versetzt, wodurch die geringeren Sorten erhalten werden. In England wird Bleiweiss von einer weit weisseren Farbe gemacht, dessen Bereitung geheim gehalten wird. Es ist wahrscheinlich, dass diese Bereitung von der vorhergehenden nur durch die Art der Erwärmung abweicht. Das dabei angewandte Blei ist in Form von Gittern gegossen. In Frankreich und bei uns in Schweden wird das Bleiweiss aus einer Auflösung von basischem essigsauren Bleioxyd gemacht, durch welche man einen Strom von kohlensaurem Gas leitet. Dieses Gas wird aus brennenden Kohlen entwickelt. Das Salz wird dadurch grösstentheils zersetzt, es schlägt sich kohlensaures Bleioxyd nieder, und in der Flüssigkeit bleibt die Essigsäure mit nur sehr wenigem Bleioxyd verbunden. Das Bleiweiss wird darauf gewaschen, gemahlen, um mehr zusammenhängend zu werden, und bei einer allmählig vermehrten Hitze in porösen Gefässen von Thon getrocknet. Es ist schneeweiss. Durch allzu langes Mahlen wird es zuweilen weit härter und schwerer fein zu rei-

ben als das holländische. Das neutrale essigsaure Bleioxyd wird durch Maceration mit neuem Bleioxyd (*Glätte*) in ein basisches Salz verwandelt und auf's Neue mit kohlensaurem Gas niedergeschlagen. Diese Methode wurde zuerst von Thénard angegeben und von Roard im Grossen ausgeführt. Kohlensaures Bleioxyd wird, nach Klaproth, im Kochen von kaustischem Kali aufgelöst, und die Auflösung setzt, während der Abkühlung, kleine silberweisse Schuppen ab, die vom Lichte grau gefärbt werden. Abgedampft giebt es eine braunrothe, schuppige, glänzende Masse, die, bei der Auflösung im Wasser, eine Menge kleiner, glänzender, zinnoberrother Schuppen unaufgelöst zurücklässt. Salpetersaure Kalkerde wird von kohlensaurem Bleioxyd im Kochen zersetzt; man erhält kohlensaure Kalkerde und salpetersaures Bleioxyd. Das kohlensaure Bleioxyd enthält kein Wasser.

Schwefelsaures und *kohlensaures Bleioxyd* bilden in mehreren Verhältnissen Doppelsalze, die im Mineralreich krystallisirt vorkommen.

Chlorblei und *kohlensaures Bleioxyd*, $\dot{Pb}\ddot{C}l + \dot{Pb}\ddot{C}$. Diese Verbindung bildet sich, wenn in Wasser aufgelöstes Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt wird, wobei die Auflösung ihren Bleigehalt verliert. Man kocht die Masse so lange mit frischer Chlorblei-Auflösung, bis diese ihren Bleigehalt nicht mehr verliert. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht schmelzbar und geräth dabei in's Kochen, indem die Kohlensäure entweicht. — Bei Matlock in England ist sie als Mineral krystallisirt gefunden worden.

Bromblei und *kohlensaures Bleioxyd*, $\dot{Pb}\ddot{B}r + \dot{Pb}\ddot{C}$. Es bildet sich wie das vorhergehende, mit dem es auch ähnliches Verhalten hat.

Oxalsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{\dot{C}}$, ist ein unauflösliches Pulver, welches von freier Oxalsäure zum Theil aufgelöst wird, und welches man in kleinen nadelförmigen Krystallen erhalten kann. Es enthält kein Wasser. In verschlossenen Gefässen destillirt, hinterlässt es Bleisuboxyd, in offenen Gefässen aber verbrennt es mit Hinterlassung eines schönen citronengelben Oxyds.

Oxalsaures Kali-Bleioxyd, $\dot{K}\ddot{\dot{C}} + \dot{Pb}\ddot{\dot{C}}$, wird durch Digestion von zweifach-oxalsaurem Kali mit Bleioxyd oder kohlen-

saurem Bleioxyd erhalten. Es schiesst in kleinen, nadelförmigen, in der Luft beständigen Krystallen an.

Borsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{B}^2$, schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, das zu einem farblosen Glase schmilzt.

Kieselsaures Bleioxyd wird mit Leichtigkeit erhalten, wenn Bleioxyd und Kieselsäure zusammengeschmolzen werden; auch wenn Kieselfluorblei mit Ammoniak gefällt wird. Es macht einen Bestandtheil verschiedener Glassorten, so wie der Glasur auf Steingut, Fayence und den gemeinen Töpferwaaren aus. Man hat viele Versuche gemacht, um eine Glasur zu erhalten, die kein Blei enthält; aber keine hat die gewöhnliche in Leichtflüssigkeit und Wohlfeilheit ersetzen können. Chaptal schlug eine Glasur mit gewöhnlichem Glaspulver vor. Die Erfahrung hat indessen gezeigt, dass die gewöhnliche Glasur, hinlänglich eingebrannt, ganz unschädlich ist und von säuerlichen Stoffen nicht angegriffen wird. Durch einen Gehalt von Bleioxyd bekommt das Glas ein höheres spec. Gewicht und ein grösseres Lichtbrechungs-Vermögen; Eigenschaften, welche dieses Oxyd auch den Bleisalzen und ihren Auflösungen im Wasser mittheilt.

Das Bleioxyd macht einen wesentlichen Bestandtheil derjenigen Glassorten aus, die man *Krystallglas* und *Flintglas* zu nennen pflegt, und von denen letzteres, vermöge seines Strahlenbrechungs-Vermögens, für die Construction achromatischer Fernröhre unentbehrlich geworden ist. Das Bleioxydglas ist im Allgemeinen leichter schmelzbar als anderes Glas, und ist daher leichter frei von Blasen und Knötchen zu erhalten. In dem von Guinand zu optischem Behuf verfertigten, so vortrefflichen Flintglas scheint die Zusammensetzung nach chemischen Proportionen berechnet, und dasselbe eine Verbindung von 2 Atomen Kali, 3 Atomen Bleioxyd und 7 Atomen Kieselsäure zu sein, was, in eine Formel zusammengestellt, $2\dot{K}\ddot{S}i + \dot{Pb}\ddot{S}i + 2\dot{Pb}\ddot{S}i^2$ giebt. In 100 Theilen Glas macht diess: Kali 12,54, Bleioxyd 44,48, Kieselsäure 42,98. Aus dem Resultat der unten folgenden Analysen werden wir sehen, wie nahe sie mit diesem Verhältniss übereinstimmen. Was dagegen das Krystallglas betrifft, so zeichnet es sich durch eine andere Zusammensetzung aus. Das Verhältniss des Kali's zum Bleioxyd ist geringer, der Kieselsäuregehalt aber grösser,

so dass die Basen mehr Kieselsäure aufnehmen, als den zweifach-kieselsauren Salzen entspricht. Der Strass, wovon weiter unten, ist so zusammengesetzt, dass er durch 1 Atom neutrales Kali-Silicat und 3 At. neutrales Bleioxyd-Silicat, $= \dot{K}\ddot{S}i + 3\dot{P}b\ddot{S}i$, repräsentirt werden kann.

Folgendes sind Analysen verschiedener Sorten von Bleioxydglas:

Bestandtheile.	Krystallglas analysirt					Flintglas analysirt		Strass.	
	von Dumas.		von Berthier.			von Dumas.	von Faraday.	Analyse v. B. Wieland.	Berechnet.
Kieselsäure	56,0	51,9	56,0	51,4	59,2	42,5	44,8	38,1	39,5
Bleioxyd	32,5	33,3	34,4	37,4	28,2	43,5	43,5	53,0	53,6
Kali	8,9	13,6	6,6	9,4	9,0	11,7	11,7	7,9	6,9
Kalkerde	2,6	—	—	—	—	—	—	—	
Thonerde	—	—	1,0	1,2	—	—	—	1,0	
Eisen- und Manganoxyd	—	—	—	0,8	1,4	—	—	—	

Die sogenannten *Flüsse* sind gefärbte Glasarten, aus denen die künstlichen oder unächten Edelsteine gemacht werden. Man bereitet zu diesem Endzweck zuerst eine farblose Glasmasse, den *Strass*, aus welchem auch die unächten Brillanten geschliffen werden. Um damit farbige Gläser zu erhalten, schmilzt man ihn mit Metalloxyden zusammen. **Roth** färbt man ihn durch Goldpurpur und Kupferoxydul. Das letztere giebt ein sehr schönes rothes Glas, nur geht es leicht in Oxyd über und färbt dann das Glas grün. Durch einen geringen Zusatz von einem reducirenden Körper, z. B. von Zinn- oder Eisenspänen oder Lampenruss, kann man es aber wieder roth erhalten. **Gelb** giebt das Antimonoxyd, besonders das verglaste. Eine Beimengung von Eisen färbt pomeranzengelb. Silberoxyd und Chlorsilber färben das Glas ebenfalls gelb, es wird aber leicht opalisirend. Grün erhält man von Kupferoxyd. Ein paar Gran davon sind hinreichend, ein Loth Strass zu färben. Das schönste Smaragdgrün wird mit Chromoxyd erhalten. **Blau** giebt das Kobaltoxyd; **Schwarz** ein reichlicher Zusatz von Eisenoxydul (Hammerschlag); **Violett** das Mangan. Durch Veränderung der Menge und durch mancherlei Vermischung dieser färbenden Stoffe kann man eine unendliche Ver-

Verschiedenheit in den Farbenabänderungen dieser Flüsse hervorbringen.

Email oder *Schmelz* wird ein weisses, undurchsichtiges Glas genannt, welches man auf folgende Weise bereitet: Man schmilzt unter der Muffel eines Probirofens 3 Th. reines Zinn und 10 Th. Blei zusammen und brennt es so lange, bis es in ein weisses, farbloses Oxyd verwandelt ist. Dieses wird darauf mit 10 Th. reiner Kieselerde, 2 Th. kohlensaurem Kali oder Natron und, auf jedes Pfund der Masse, mit 8 Gran Braunstein zusammengeschmolzen. Mit dieser Masse überzieht man nachher Bleche von Gold oder Kupfer auf die Weise, dass man dieselbe fein reibt, schlämmt, auf der Oberfläche der Metalle gleichförmig verbreitet und dann unter der Muffel des Probirofens darauf festbrennt, worauf sie abgeschliffen und polirt werden. Auf diese Weise werden die Emailzifferblätter auf unseren Uhren verfertigt *).

Faraday hat versucht, zu optischem Behuf ein Glas hervorzubringen, welches vollkommen klar und frei von der Art von Streifen sein soll, die von einer ungleichförmigen Vermischung und von aus der Masse des Tiegels ungleichförmig aufgelösten Theilen in dem dickflüssigen Glase entstehen. Er

*) Auf dieses Email kann man nachher mit eigenen Farben malen, die nach dem Trocknen eingebrannt werden. Purpur erhält man aus Goldpurpur, oder noch besser aus Knallgold, das mit 4 bis 20 Th. feingeriebenem Email und ein wenig Salpeter und Borax zusammengemengt wird. Roth erhält man aus Alaun und Eisenvitriol, die mit einander gemengt und so lange gebrannt werden, bis die Schwefelsäure ausgetrieben ist. 3 Th. Alaun und 1 Th. Vitriol geben Fleischfarbe, mehr Vitriol giebt ein dunkleres Roth; Eisenoxyd für sich, ohne Thonerde, würde zu einem grünlichen Glase schmelzen. Gelb erhält man von gleichen Theilen (oder anderen Verhältnissen) Antimon- und Bleioxyd, welche mit gleichen Theilen Alaun und Salmiak vermischt und so lange gebrannt werden, bis sie eine schöne gelbe Farbe annehmen. Auch giebt schwefelsaures und phosphorsaures Silber diese Farbe. Grün erhält man von Chrom- und Kupferoxyd; doch muss letzteres mit einem schwerer schmelzbaren Emailpulver gemengt werden, weil es sonst ausläuft. Blau erhält man mit Kobaltoxyd, und Violett mit Manganoxyd. Alle diese Farben werden mit gepulvertem Email gemengt. Eisenoxyd und Kobaltoxyd geben Schwarz; oder vielmehr ersteres eine so dunkelgrüne, und letzteres eine so dunkelblaue Farbe, dass sie als schwarz erscheint.

erreichte diesen Zweck auf die Weise, dass er kieselsaures und borsaures Bleioxyd in vollkommener Reinheit in Gefässen von Platin zusammenschmolz. — Wenn Bleiglas vor der Glasbläserlampe geschmolzen wird, so nimmt es eine braune, zuletzt schwarz werdende Farbe an. Diess scheint von der Reduction des Bleioxyds zu Suboxyd, und endlich zu Metall, herzurühren. Die sogenannten *Reissteine*, die, wie man sagt, von den Chinesen aus Reis verfertigt werden sollen, sind eine Art von Glas, welches, nach Klaproth's Untersuchung, aus 41 Th. Bleioxyd, 39 Th. Kieselerde und 7 Th. Thonerde besteht.

Essigsaures Bleioxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Pb}\bar{A}$, wird fabrikmässig gewonnen und ist unter dem Namen *Bleizucker* bekannt. Man hat zwei verschiedene Fabrikationsmethoden: a) Dünnes, ausgewalztes Blei wird in flache Gefässe gestellt, die mit der Vorsicht mit destillirtem Essig gefüllt sind, dass ein Theil jedes kleinen Stückes Blei über dem Essig steht. An der Oberfläche der Flüssigkeit wird das Blei corrodirt, worauf man es umkehrt, damit neue Theile in die Höhe kommen; und wenn sich der Essig auf diese Art mit Bleioxyd gesättigt hat, wird er zur Krystallisation abgedampft. Diese Operation geht langsam, aber sie hat den Vorzug, dass man nur ein neutrales Salz bekommt. b) *Bleioxyd* (Glätte) wird zur völligen Sättigung in destillirtem Essig oder gereinigtem Holzessig aufgelöst, wobei sich ein basisches Salz bildet. Die erhaltene Auflösung wird mit 2 Th. destillirtem Essig oder gereinigtem Holzessig vermischt, oder mit so viel, dass sie auf Lackmuspapier sauer reagirt, und zur Krystallisation abdampft. Das Bleisalz schiesst, schnell erkaltet, in Nadeln, und langsam erkaltet, in grossen, platten, vierseitigen Prismen an. Es hat einen zuckersüssen und hintennach zusammenziehenden Geschmack, wird sowohl von Alkohol als von Wasser aufgelöst. Bei einer erhöheten Temperatur, bei ungefähr $+57^{\circ}$, schmilzt es in seinem Krystallwasser. In trockner Luft verwittert es und wird nach einiger Zeit von der Kohlensäure der Luft zum Theil zersetzt, wobei Essigsäure verdampft. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure zerfällt es zum Pulver und verliert sein Krystallwasser gänzlich, welches $14\frac{1}{3}$ Proc. oder 3 Atome ausmacht. Es wird durch Destillation zersetzt und giebt eine bedeutende Menge der ätherartigen Flüssig-

keit, die sich gewöhnlich bei der Zersetzung essigsaurer Metallsalze bildet, aber diese wird hier ziemlich frei von eingemischter Essigsäure erhalten.

2. *Zweifach-basisches*, $\dot{Pb}^3\bar{A}$ ($= \dot{Pb}\bar{A} + 2\dot{Pb}$), erhält man, wenn das neutrale Salz in Wasser aufgelöst und mit mehr Bleioxyd digerirt wird, bis die Auflösung stark alkalisch reagirt. Das erhaltene Salz kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern es trocknet zur weissen Salzmasse ein, wenn es in einem Destillirgefässe oder im luftleeren Raume eingedampft wird. Mit undestillirtem Essig bereitet, erhält es gewöhnlich von eingemischten, im Essig aufgelösten Stoffen ein gummiähnliches Ansehen. Man nennt es, in dieser Form, in der Pharmacie *Bleiextrakt* (*Extractum Saturni*). Von Alkohol wird es nicht aufgelöst, sondern es wird davon aus seiner concentrirten Auflösung im Wasser niedergeschlagen. Nach dem Trocknen enthält es kein chemisch gebundenes Wasser. Das Salz muss in gut ausgekochtem, reinem Wasser aufgelöst werden; denn in gewöhnlichem Quellwasser wird es von der Kohlensäure und von den Chlormetallen und kohlensauren Salzen, durch die das Bleioxyd niedergeschlagen wird, zerlegt, während ein entsprechender Theil des Salzes neutral wird. Eine schwache Auflösung dieses Salzes im Wasser, mit ein wenig Weingeist gemischt, ist das sogenannte *Bleiwasser*, welches auch, nach einem Wundarzte in Montpellier, der seinen Gebrauch in der Medicin zuerst einführte, den Namen Goulard's Wasser erhalten hat. Auflösungen dieses Salzes trüben sich in der Luft wie Kalkwasser, und können, so wie dieses, zur Reinigung der Gase von Kohlensäure angewandt werden.

3. *Fünffach-basisches*, $\dot{Pb}^6\bar{A}$ ($= \dot{Pb}\bar{A} + 5\dot{Pb}$), entsteht, wenn das vorhergehende Salz mit einer grösseren Menge feingeriebenen Bleioxyds, als es aufzulösen im Stande ist, gemischt wird. Letzteres wird dann in ein weisses voluminöses Pulver verwandelt, und die Flüssigkeit verliert den grössten Theil ihres Bleigehalts; der süsse Geschmack verschwindet und ist jetzt bloss zusammenziehend. Dieses Salz ist im Wasser sehr schwer auflöslich, aber durch Kochen wird es aufgelöst, und schiesst bei dem Erkalten in farblosen, federähnlichen atlasglänzenden Krystallen an. Man erhält dieses Salz auch,

wenn eine Auflösung des vorhergehenden im Wasser mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es enthält etwas Wasser. Im luftleeren Raume, über Schwefelsäure von diesem Wasser befreit, zieht die Farbe des Salzes in's Rothe.

Weinsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\bar{T}$, ist ein im Wasser unauflösliches, krystallinisches Pulver. Es enthält kein Wasser. Geglüht wird es zersetzt, giebt Kohlensäure, Wasser, Weinsteinöl, und in der Retorte bleibt Kohlenblei zurück.

Weinsaures Kali-Bleioxyd bildet ein unauflösliches Salz, welches, nach Thénard's Versuchen, weder von der Schwefelsäure, noch von kohlensauren Alkalien zerlegt wird.

Brenzweinsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}_p\bar{T}$, scheidet sich nach einiger Zeit in sternförmig gruppirten Nadeln ab. Es enthält 9,58 Proc. oder 2 Atome Wasser. Uebergiesst man dieses neutrale Salz mit Ammoniak, so bleibt, nach Gruner, *einfach-basisches* Salz, $\dot{Pb}^2{}_p\bar{T} + \ddot{H}$, ungelöst zurück. Das Ammoniak löst dabei, ausser Säure, einen Antheil Bleioxyd auf, und lässt man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so krystallisirt ein Doppelsalz in durchsichtigen Nadeln. Bei öfterem Auflösen und Verdunsten verliert dieses Salz Ammoniak, und es bleibt eine zähe, nicht krystallisirende Masse zurück.

Citronensaures Bleioxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Pb}\bar{C}$. Es ist ein weisses Pulver, welches niederfällt, wenn ein im Wasser gelöstes, neutrales citronensaures Salz mit einem aufgelösten neutralen Bleisalz vermischt wird. Beim Auswaschen wird es vom Wasser auf die Weise zersetzt, dass dieses ein saures Salz mitführt und das ausgewaschene immer basischer wird. Tropft man das citronensaure Salz in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, und wäscht den Ueberschuss von letzterem mit Alkohol aus, so erhält man das citronensaure Bleioxyd fast ganz neutral. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser; in kaustischem Ammoniak ist es löslich.

2. *Saures*, $\dot{Pb}^2\bar{C}^3$, wird erhalten, wenn eine kochendheisse Lösung von Citronensäure mit einer ebenfalls kochendheissen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt wird, so lange als sich der Niederschlag noch auflöst, worauf beim Erkalten das Salz in Körnern anschiesst. Auch kann man citronensaures Bleioxyd in warmer und sehr verdünnter Sal-

petersäure bis zur Sättigung auflösen, wo nach dem Erkalten das Salz anschiesst. Die saure Mutterlauge wird mit mehr citronensaurem Bleioxyd digerirt und auf die vorher gebildeten Krystalle gegossen, welche dadurch an Grösse zunehmen, auf welche Weise man mit derselben Flüssigkeit zu wiederholten Malen neue Quantitäten erhalten kann. Auch kann man statt der Salpetersäure Citronensäure anwenden, allein man erhält dadurch weniger. Das Salz enthält 4,32 Proc. oder 2 Atome Wasser, welches nicht bei + 120° weggeht. Nach der Formel $\dot{Pb} + C^6 H^6 O^6$ zusammengesetzt betrachtet, enthält es nur 1 At. Wasser. Durch Waschen mit Wasser wird dieses Salz gleich dem neutralen zersetzt. Das dabei vom Wasser aufgenommene saure Salz ist nicht in fester Form zu erhalten; denn dampft man die Flüssigkeit ab, so krystallisirt zuerst das eben erwähnte Salz und alsdann wasserhaltige Citronensäure. Das saure Salz wird leicht von kaustischem Ammoniak aufgelöst.

3. *Basisches.* a) $\dot{Pb}^4 \bar{C}^3$. Wird neutrales citronensaures Bleioxyd mit verdünntem kaustischen Ammoniak in einer zu seiner Auflösung nicht hinreichenden Menge übergossen und in einem verschlossenen Gefäss digerirt (wobei die Flüssigkeit nach beendigter Digestion nach Ammoniak riechen muss), so bleibt ein Salz von der durch die Formel ausgedrückten Zusammensetzung zurück. Die Säure hat darin doppelt so viel Basis als in dem sauren Salze aufgenommen. b) $\dot{Pb}^2 \bar{C}$, erhält man, wenn ein lange ausgewaschenes citronensaures Bleioxyd noch nass mit einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd, in einer solchen Menge, dass nicht alles zersetzt werden kann, übergossen und digerirt wird. Das basische Salz ist ein weisses Pulver, worin die Säure 2mal so viel Basis als in dem neutralen Salz aufgenommen hat. Die basischen Salze werden nicht vollständig von kaustischem Ammoniak aufgelöst.

Citronensaures Bleioxyd-Ammoniak. Die Lösung von citronensaurem Bleioxyd in kaustischem Ammoniak trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer gummiähnlichen Masse ein. Diese ist wieder in Wasser löslich mit Hinterlassung eines Bleisalzes, welches beim Umrühren in der Flüssigkeit wie saures margarinsaures Natron in einer Seifenlösung schimmert. Dieses schimmernde Salz enthält Ammoniak.

Brenzcitronensaures Bleioxyd, $Pb_p\bar{C}$, wird durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Es ist nicht völlig unlöslich in kaltem Wasser; noch löslicher ist es in kochendem, so dass sich die heisse Lösung beim Erkalten trübt. *Zweifach*, $Pb_p\bar{C}^2 + \dot{H}$, entsteht, wenn das vorhergehende in der Säure aufgelöst und abgedampft wird, wobei es in kleinen gelblichen Krystallen anschiesst, die nicht bei $+ 100^0$ ihr Krystallwasser verlieren.

Aepfelsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\bar{M}$. Es ist in kaltem Wasser beinahe unauflöslich, aber eine gewisse Menge löst sich in kochendem Wasser auf, woraus es bei dem Erkalten in glänzenden weissen Schuppen anschiesst. Man erhält es am besten aus dem Safte der Vogelbeeren, welcher mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, wonach der unaufgelöste Theil mit kaltem Wasser wohl gewaschen, und darauf mit Wasser gekocht wird; das Salz schiesst sodann, nachdem es erkaltet ist, an. Dieses Salz schmilzt so leicht, dass es zusammenbäckt, ehe das Wasser den Siedepunkt erreicht hat; wenn man es also umkrystallisiren will, so muss es in feinem Pulver und nur in kleiner Menge auf einmal in kochendes Wasser eingetragen werden, bis die Auflösung gesättigt ist, sonst bleibt es am Boden zusammengebacken zurück. Es bläht sich bei dem Glühen sehr stark auf und scheint Wasser zu enthalten.

Aepfelsaures Bleioxyd giebt mit *äpfelsaurem Ammoniak* ein krystallisirendes, und mit *äpfelsaurem Zinkoxyd* ein unauflösliches Doppelsalz. Das letztere erhält man, wenn äpfelsaures Zinkoxyd mit Bleizucker vermischt wird.

Brenzäpfelsaures Bleioxyd, $\dot{P}b_p\bar{M}$, fällt als eine flockige Masse nieder, die bei dem Waschen zuerst gelatinös wird und hierauf zu perlmutterglänzenden Krystallnadeln zusammenfällt.

Ameisensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\bar{F}$, löst sich in 36 Theilen kaltem und in weit weniger kochendem Wasser auf. Es krystallisirt bei dem Erkalten in langen, glänzenden, prismatischen Krystallen. Dieses Salz muss mehreremal umkrystallisirt werden, um es recht weiss zu erhalten. Es enthält kein Krystallwasser und zerknistert mit Heftigkeit, wenn es erhitzt wird.

Bernsteinsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\bar{S}$, schlägt sich als ein weisses Pulver nieder. Es enthält kein Wasser. In einem Ueberschuss von Säure wird es aufgelöst, und es lässt sich daraus in langen, schmalen Blättern zum Anschiessen bringen. Bernsteinsäure schlägt nicht das salpetersaure Bleioxyd und das Chlorblei, wohl aber das essigsaure Bleioxyd nieder. Man erhält ein basisches Salz durch Behandlung mit Ammoniak. Es ist ein weisses, unauflösliches Pulver, welches kein Wasser enthält, und worin die Säure mit 3mal so viel Base als im neutralen gesättigt ist, $= \dot{Pb}^3\bar{S}$.

Cyansaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\dot{C}y$, wird erhalten durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit cyansaurem Kali. Der Niederschlag ist ein aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, das in kochendem Wasser auflöslich ist. Wird dieses Salz mit kaustischem Kali übergossen, so wird ein röthlich gelbes Pulver abgeschieden, das in verschlossenen Gefässen schmilzt, roth wird und nach dem Erkalten ein grünes Pulver giebt. Es ist nicht weiter untersucht.

Knallsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\dot{C}y$, bildet sich nach E. Davy bei Vermischung der Lösungen von knallsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Bleioxyd. Waren sie warm, so setzt sich das Salz als ein Krystallmehl ab. Detonirt wie das Silbersalz.

Selensaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{S}e$, ist ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver.

Selenigsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{S}e$, ist ein weisses, schweres Pulver, welches schnell zu Boden sinkt. Es bildet sich, wenn die Säure mit einem aufgelösten Bleisalze gemischt wird, und sie nimmt Bleioxyd sowohl von dem Chlorblei als von dem salpetersauren Bleioxyd auf. Es wird in geringer Quantität von Wasser aufgelöst, aber seine Auflösung wird nicht durch überschüssige Säure bewirkt, und es bildet kein saures Salz. Es schmilzt, so wie Chlorblei, aber fordert dazu eine höhere Temperatur als dieses. Die geschmolzene Masse ist gelblich und durchsichtig, aber sie wird bei dem Erkalten wieder weiss und undurchsichtig. In der Weissglühhitze geräth das Salz in's Kochen und es sublimirt sich selenige Säure. Nach einer Weile hört das Kochen auf. Es hat sich dann ein basisches Salz gebildet, welches nach dem Erkalten halbdurchsichtig ist und einen grobkrystallinischen Bruch hat.

Dieses basische Salz wird nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf das neutrale erhalten.

Tellursaures Bleioxyd. Tellursäure und Bleioxyd verbinden sich in sehr vielen Sättigungstufen, die alle gefällt werden. Das *neutrale* Salz, $\dot{P}b\ddot{T}e$, ist ein in Wasser wenig löslicher, weisser Niederschlag. *Zwei-* und *vierfachtellursaures Bleioxyd* werden niedergeschlagen, lösen sich aber beim Auswaschen sehr auf. Das letztere ist in sehr geringer Menge in Essigsäure löslich, die es nach dem Verdunsten weiss und erdig zurücklässt. Durch Erhitzen kann es nicht analog wie die gelben Salze der Alkalien verändert werden, und ist auch nach starkem Erhitzen noch in verdünnter Salpetersäure löslich. So lange es heiss ist, ist es zwar gelb, wird aber beim Erkalten wieder weiss. Ein *basisches* Salz erhält man durch Fällung von tellursaurem Kali mit Bleiessig. Es ist voluminös und weiss, schwer auszuwaschen und dabei in Wasser nicht absolut unlöslich.

Tellurigsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\ddot{T}e$, ist weiss und voluminös. Das durch Bleiessig gefällte basische Salz ist voluminös, halbdurchscheinend, schwer abzufiltriren, und nicht ganz unlöslich.

Arseniksaures Bleioxyd, $\dot{P}b^2\ddot{A}s$, bildet ein weisses Pulver. Im Wasser ist es unauflöslich. Durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wird es aufgelöst. Es schmilzt in der Weissglühhitze zum undurchsichtigen, gelblichen Glase. *Halb-basisches*, $\dot{P}b^3\ddot{A}s$. Es entsteht, wenn das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak behandelt wird. Es ist ein ebenfalls unauflösliches, weisses Pulver. Die Verwandtschaft der Säure zum Bleioxyd ist so gross, dass, wenn ein neutrales arseniksaures Salz mit neutralem essigsauren Bleioxyd gemischt wird, sich das basische Salz niederschlägt, und freie Essigsäure in der Auflösung zurückbleibt.

Chlorblei mit basischem arseniksauren Bleioxyd, $= \dot{P}b\dot{C}l + 3\dot{P}b^3\ddot{A}s$, kommt als Mineral vor in 6seitigen Prismen oder in doppel 6seitigen Pyramiden mit stark abgestumpften Spitzen und von gelber Farbe. Es hat die Form und Zusammensetzung des entsprechenden phosphorsauren Salzes. Auf der Kohle vor'm Löthrohr wird es mit Heftigkeit zu Arsenikblei reducirt. Oefters enthält es etwas Phosphorsäure.

Arsenigsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{A}s$, erhält man durch Fällung von arsenigsaurem Ammoniak mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Wendet man basisches essigsaures Salz zur Fällung an, so erhält man ein *basisches* arseniksaures Bleioxyd, $\dot{Pb}^2\ddot{A}s$. Beide Salze sind weiss, pulverförmig, enthalten chemisch gebundenes Wasser, und schmelzen im Feuer zu einem gelblichen Glas, welches stark idioelektrisch ist.

Chromsaures Bleioxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Pb}\ddot{C}r$. Es kommt als Mineral krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen *Rothbleierz* genannt. Die Krystalle haben eine schön feuerrothe Farbe und zeichnen sich durch ein Lichtbrechungsvermögen aus, welches dasjenige der meisten Körper übertrifft. Durch Kunst wird diese Verbindung bereitet, wenn salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd mit chromsaurem Kali niedergeschlagen wird, wobei es ein schönes dunkelgelbes Pulver bildet, dessen Farbe tiefer oder heller ausfällt, je nachdem die Auflösung, woraus es niedergeschlagen ward, mehr oder weniger gesättigt war. Hatte sie überschüssige Säure, so ist der Niederschlag citrongelb; war sie neutral, so hat er eine orangegelbe Farbe, und hatte sie einen Ueberschuss von Alkali, so ist er gelbroth oder zinnoberroth. Die Farbennüance wechselt auch, je nachdem das Niederschlagen mit kalter oder warmer Auflösung geschehen ist, obgleich jedoch die dunklere Farbe, welche es in der Wärme annimmt, meistens verschwindet, während die Flüssigkeit kalt wird. Auf eine ökonomische Weise kann man, nach Liebig's Angabe, diese Farbe bereiten, wenn man nasses schwefelsaures Bleioxyd, wie es in den Färbereien in grosser Menge als gewöhnlich nicht nutzbares Nebenprodukt erhalten wird, mit einer Auflösung von chromsaurem Kali digerirt, wobei sich dieses in schwefelsaures Salz umwandelt. — Das chromsaure Bleioxyd ist in Säuren wenig auflöslich, wird sehr leicht zersetzt, wenn es, gepulvert, mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol überzogen wird, wobei sich Chlorwasserstoffnaphtha entwickelt, Chromchlorür in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und Chlorblei unaufgelöst zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es gänzlich aufgelöst. Ihrer schönen gelben Farbe wegen wird diese Verbindung als Malerfarbe angewandt, und übertrifft, in dieser Hinsicht, alle anderen gelben Mineralfarben. Sie wird im Handel *Chromgelb*

genannt, und kommt in verschiedenen Nüancen vor. Das Chromgelb ist theils die reine Verbindung, theils enthält es mehr oder weniger Gyps, Schwerspath oder schwefelsaures Bleioxyd beigemengt, welche die Intensität der Farbe nicht sehr vermindern. Unter dem Namen *grüner Zinnober* kommt im Handel eine grüne Farbe vor, die durch Zusammenmischen von frischgefälltem chromsauren Bleioxyd und Berlinerblau erhalten wird. Auch in der Färbekunst wird das Chromgelb angewendet, auf die Weise, dass das Zeug mit einem Bleisalz gebeizt und nachher in eine Auflösung von chromsaurem Kali getaucht wird. Die Farbe widersteht Säuren ziemlich gut, von Alkalien aber und Seife wird sie verändert; der letzteren indessen widersteht sie besser, wenn man das Bleisalz, ehe man das Zeug in das chromsaure Kali bringt, durch Eintauchen in eine mit überschüssigem Kalk gemengte Auflösung von chlorigsaurem Kalk fixirt.

2. *Basisches*, $Pb^2 Cr$. Es bildet sich auf verschiedene Weise; man erhält es, wenn man das frisch gefällte neutrale Salz mit einem Ueberschuss von neutralem chromsauren Kali kochen lässt, wobei letzteres dem Bleisalz die Hälfte der Säure entzieht und sich in zweifach-saures Salz verwandelt. Man erhält es ferner, wenn man 3 Theile neutrales Bleisalz mit 2 Th. geschlämmtem Bleioxyd digeriren lässt, oder wenn man das neutrale Salz mit einer sehr schwachen Lösung von kaustischem Alkali behandelt, oder eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in eine Auflösung von chromsaurem Kali giesst, dem man überschüssiges Alkali zugemischt hat. Die so dargestellte Verbindung bildet einen schön rothen Niederschlag. Liebig und Wöhler haben eine Methode angegeben, um auf trocknem Wege das basische chromsaure Bleioxyd von so lebhaft rother Farbe darzustellen, dass es als Malerfarbe den Zinnober ersetzen kann. Nach ihrer Vorschrift trägt man ein ganz reines neutrales chromsaures Bleioxyd nach und nach in, bei schwacher Glühhitze schmelzenden Salpeter. Es verbindet sich alsdann ein Theil der Chromsäure mit dem Kali und treibt die Salpetersäure unter Aufbrausen aus. Die Masse wird schwarz, da das gebildete basische Salz bei dieser Temperatur schwarz ist. Noch ehe aller Salpeter zersetzt ist, unterbricht man die Operation, lässt das gebildete basische Salz sich zu Boden

setzen, giesst die geschmolzene Salzmasse ab, lässt den Rückstand erkalten, und laugt ihn mit schnell zu erneuenden Portionen Wasser aus. Das basische Salz bleibt dann als ein prächtig zinnoberrothes Pulver zurück. Für die Höhe der Farbe ist es von Wichtigkeit, dass die Hitze beim Schmelzen nicht zu stark werde, wodurch die Farbe einen Stich in's Bräunliche bekommt, und dass die Salzlösung so schnell wie möglich von der Farbe abgegossen werde, was ganz leicht ist, da das Pulver sich sehr rasch absetzt. Durch zu lange Berührung desselben mit der Lauge bekommt es einen Stich in's Gelbe. — Das basische chromsaure Bleioxyd wird sowohl zu Oelfarbe, als auch in der Färbekunst, namentlich beim Druck auf Kattun, angewendet. In letzterem Falle wird es durch doppelte Zersetzung mittelst einer heissen alkalischen Auflösung von chromsaurem Kali auf das Zeug befestigt. Als Malerfarbe deckt es gut, und lässt sich mit ziemlich viel Bleiweiss vermischen, ohne an Körper zu verlieren, wie es mit Zinnober der Fall ist.

Vanadinsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{V}$, das *neutrale* Salz schlägt sich in Gestalt einer gelben, gelatinösen Masse nieder, die nach einigen Stunden zusammenfällt und weiss wird. Zweifach vanadinsaure Salze fällen aus der Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, wenn dieses überschüssig ist, nur neutrales Salz. Beim Auswaschen des Niederschlags färbt sich das Waschwasser beständig gelb und löst bemerkliche Mengen davon auf, selbst wenn er basisches Salz ist. Das vanadinsaure Bleioxyd ist sehr schmelzbar und wird im Schmelzen rothgelb. Kalte oder lauwarme Salpetersäure löst dasselbe, ohne sich zu färben, auf. Erhitzt man aber die Auflösung bis zum Kochen, so lässt sie eine braune Masse fallen, die ein saures Salz mit grossem Ueberschuss an Vanadinsäure ist. Das *zweifach-vanadinsaure Bleioxyd*, $\dot{Pb}\ddot{V}^2$, entsteht durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mit zweifach-vanadinsaurem Kali. Es hat eine schön gelbe Farbe, die sich nicht verändert. Kohlensaures Kali und Natron zersetzen nicht das vanadinsaure Bleioxyd, weder bei + 100°, noch wenn man sie auf die noch nasse Verbindung einwirken lässt. Dem sauren Salz entziehen sie die Hälfte der Säure. Von Schwefelsäure wird es niemals vollständig zersetzt. Man muss das gebildete schwefelsaure Bleioxyd mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzen,

um ihm die letzten Antheile Vanadinsäure zu entziehen. Auch von den Sulfhydraten wird das vanadinsaure Bleioxyd nur unvollständig zersetzt, indem ein basisches Blei-Sulfovanadat zurückbleibt.

Das Mineral von Zimapan, welches für chromsaures Bleioxyd, und von Del Rio wenigstens für ein basisches chromsaures Bleioxyd gehalten wurde, bildet eine theils weisse, theils bräunliche krystallinische Masse, und ist eine Verbindung von zweifach-basischem Chlorblei und *halb-basischem* vanadinsauren Bleioxyd, $= \dot{Pb}^2\dot{Pb}\dot{C}l + \dot{Pb}^3\ddot{V}^2$; es enthält ausserdem Spuren von arseniksaurem Bleioxyd, Eisenoxydhydrat und Thonerde; das Vanadinsalz macht $\frac{3}{4}$ seines Gewichts aus. Dieses Mineral ist von Johnston auch zu Wanlockhead in Schottland und von G. Rose zu Beresow in Sibirien gefunden worden.

Molybdänsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{Mo}$. Es bildet ein in Wasser unlösliches Pulver. Von Salpetersäure und kaustischen Alkalien wird es aufgelöst. Es kommt als Mineral vor und wird von den Mineralogen *Gelbbleierz* genannt. Es bildet hellgelbe oder honiggelbe, tafelförmige Krystalle, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist. Beim Erhitzen zerknistert es und schmilzt dann zu einer gelben Masse.

Wolframsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{W}$. Es kommt, wiewohl sehr selten, als Mineral vor, und bildet bräunliche, halbdurchsichtige, octaëdrische Krystalle. Das künstlich dargestellte ist ein weisses Pulver, und ist zweifach-saures Salz.

Antimonsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{Sb}$, bildet einen weissen, käseähnlichen Niederschlag, welcher im Wasser völlig unauflöslich ist. Erhitzt giebt es Wasser ab und wird gelb; schmilzt nicht, aber wird auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt Antimonblei. Von Säuren wird es unvollkommen zerlegt, auch wenn es frisch gefällt ist. Dasselbe Salz bildet sich durch Behandeln von Antimonblei mit Salpetersäure, wiewohl diese Säure das Antimon allein nur in Antimonoxyd verwandelt.

C. Schwefelsalze von Blei.

Das Schwefelblei gehört zu den stärksten Schwefelbasen. Seine Salze sind unauflöslich, braun und in sehr dünnen

Lagen durchscheinend. Sie häufen sich allmählig mehr zusammen, verändern die Farbe und werden schwarz, ohne dass sie dabei eine andere Veränderung als in der blossen Aggregation der Partikeln erleiden; übrigens verändern sie sich nicht im Trocknen und werden nicht von andern als oxydirenden Säuren zersetzt.

Blei-Sulfocarbonat, $\dot{P}b\,\ddot{C}$, ist ein tiefdunkelbrauner Niederschlag, der sich da, wo er sich auf dem Glase befestigt hat, durchscheinend zeigt. Die darüberstehende Flüssigkeit ist tief gelb, wird aber nach 24 Stunden farblos. Nach dem Trocknen ist der Niederschlag schwarz, nimmt durch Druck Politur an, und giebt in der Destillation Schwefelkohlenstoff und graues, glänzendes Schwefelblei.

Blei-Sulfocyanhydrat, $\dot{P}b + \dot{H}\dot{C}y$, wird mit weisser Farbe niedergeschlagen, ist aber von sehr kurzem Bestande, geht durch Gelb, Roth und Grau in Schwarz über und ist innerhalb 5 Minuten in Schwefelblei verwandelt.

Blei-Sulfotellurit, basisches, $\dot{P}b^3\,\ddot{T}e$; dunkelbrauner, im Trocknen schwarz werdender Niederschlag.

Blei-Sulfarseniat, $\dot{P}b^2\,\ddot{\ddot{A}}s$, oder das neutrale, ist ein dunkelbrauner, das basische ist ein schön rother Niederschlag; beide schwärzen sich bei dem Aufsammeln und sind nach dem Trocknen ganz schwarz.

Blei-Sulfarsenit, $\dot{P}b^2\,\dddot{A}s$, bildet einen rothbraunen Niederschlag, der, gesammelt, schwarz wird. Im trocknen Zustande giebt er beim Reiben ein braunes Pulver, welches unter dem Pistill sich zusammendrücken lässt und glänzend stahlgrau wird. Es schmilzt leicht und behält sein Sulfid. Die geschmolzene Masse ist grau, metallisch, hat glänzenden krystallinischen Bruch, und giebt ein graues, metallisches Pulver.

Blei-Sulfomolybdat, $\dot{P}b\,\dddot{M}o$, ist ein schwarzer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen schwarz ist und einen bleigrauen, metallglänzenden Strich giebt.

Blei-Hypersulfomolybdat, $\dot{P}b\,\ddddot{M}o$, fällt als ein dunkelrothes Pulver nieder, welches seine Farbe behält, nachdem es sich angesammelt hat.

Blei-Sulfowolframiat, $\dot{Pb}\overset{'''}{W}$. Durch Zersetzung von salpetersaurem Bleioxyd mit dem Kaliumsalz gebildet, ist es ein dunkelbrauner Niederschlag, der, wenn er sich sammelt, fast schwarz wird. Das gelbe Kaliumsalz giebt einen schmuzigen orangefarbenen Niederschlag, der nicht dunkler wird.

Blei-Hyposulfantimonit, $\dot{Pb}\overset{'''}{S}b$. Es bildet ein prismatisch krystallisirtes, bleigraues, glänzendes Mineral, den *Zinkenit*. Auch die *halbbasische* Verbindung, $\dot{Pb}^3\overset{'''}{S}b^2$, kommt als Mineral vor, und wird *Jamesonit* genannt. Es hat dieselbe Farbe, wie das vorhergehende, hat aber ein strahliges Gefüge und ist weniger glänzend.

XXII. Salze von Zinn.

Das Zinn bildet drei Reihen von Salzen, entsprechend seinen drei Oxydationsstufen. Die Verwandtschaft des Zinnoxyds ist indessen sehr schwach, und von den Sesquioxydul-Salzen ist noch kein einziges untersucht. Das Oxydul äussert die stärksten Verwandtschaften; dessen ungeachtet nehmen die von ihm gebildeten Salze sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf. Blei und Zink schlagen das Zinn aus seinen aufgelösten Verbindungen metallisch nieder.

Die *Oxydulsalze* haben einen zusammenziehenden, äusserst unangenehmen metallischen Geschmack. Die meisten sind farblos, sie werden von Kaliumeisen-Cyanür mit weisser, von Sulfhydraten mit kaffeebrauner Farbe gefällt. Kaustische Alkalien bilden damit einen weissen, im überschüssigen Alkali wieder löslichen Niederschlag. Mit den aufgelösten Oxydsalzen verschiedener Metalle, z. B. mit den Salzen von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd, vermischt, reduciren sie diese zu Oxydulsalzen, und zu einer Goldauflösung gemischt, schlagen sie das Gold metallisch, oder bei grosser Verdünnung, in Gestalt eines purpurrothen Pulvers nieder, dessen ich im Capitel vom Gold erwähnt habe.

Die *Oxydsalze* sind farblos, reduciren kein anderes Salz, geben mit einer Auflösung von Goldchlorid keinen Purpur, und werden von Schwefelwasserstoff mit schmuzig gelber Farbe gefällt. Von Sulfhydraten und kaustischen Alkalien wird dieser Niederschlag aufgelöst.

A. Haloïdsalze von Zinn.

Zinnchlorür, $Sn\,Cl$. Die wasserfreie Verbindung entsteht, wenn man Zinn in Chlorwasserstoffsäuregas erhitzt, oder wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberchlorid und Zinnfeilspänen in einer Glasretorte einer langsam erhöhten Temperatur aussetzt; bei der Rothglühhitze destillirt das Zinnchlorür über. Es bildet eine graue, glänzende, im Bruche glasige Masse. In trockenem Chlorgas entzündet es sich und verbrennt zu Chlorid, welches sich in Tropfen auf die Wände des Gefässes condensirt. Das Zinnchlorür ist völlig neutral und unterscheidet sich vom krystallisirten Salze nur dadurch, dass es kein Wasser enthält.

Wasserhaltiges Zinnchlorür (salzsaures Zinnoxydul, Zinnsalz) wird erhalten, wenn Zinn in concentrirter Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung aufgelöst und die Auflösung zur Krystallisation abgedampft wird, worauf das Salz in grossen farblosen Krystallen anschiesst. Im Grossen wendet man bei dieser Auflösung blanke kupferne Gefässe an; so lange überflüssiges Zinn vorhanden ist, wird die Auflösung nicht kupferhaltig, weil das Kupfer durch die Berührung mit dem Zinn negativ elektrisch wird. Bei der Destillation wird das krystallisirte Salz zersetzt, zuerst geht reines Wasser über, nachher ein saures Wasser, welches Chlorwasserstoffsäure und Zinn enthält, und es bleibt zuletzt ein basisches Salz zurück, welches bei höherer Temperatur in sublimirendes Zinnchlorür und zurückbleibendes Zinnoxydul zersetzt wird.

Das Zinnchlorür besitzt in einem höheren Grade, als die Oxydulsalze die Eigenschaft, eine Menge von Körpern zu reduciren, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff schwach ist. Arsenige und Arseniksäure werden davon zu metallischem Arsenik, Molybdän- und Wolframsäure zu den blauen Verbindungen, Quecksilber- und Silberoxyd zu Metall, die Oxyde von Mangan, Kupfer und Eisen zu Oxydul reducirt. Schweflige Säure verwandelt sich mit Zinnchlorür, unter Erwärmung, in Schwefel und Zinnoxyd. Auch Zinnober wird nach Vogel davon reducirt, indem sich laufendes Quecksilber abscheidet und Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff sich entwickeln. Quecksilbercyanid setzt unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure einen grauen Niederschlag ab, der ein

Gemenge von metallischem Quecksilber und Zinnoxyd ist. Bleioxyd bildet damit Chlorblei und Zinnoxyd. Wismuthoxyd wird davon zu schwarzem Suboxyd reducirt. Nach Peligot absorbirt das Zinnchlorür Stickoxydgas und zersetzt dasselbe, indem sich Zinnoxyd und Zinnchlorid bildet.

In der Färberei wendet man eine Auflösung von Zinnchlorür an, die unter dem Namen Composition bekannt ist. Man bereitet sie durch Auflösung von Zinn in einem Gemische von 2 Th. Scheidewasser und 1 Th. Salzsäure, indem man vom Metall nur kleine Mengen auf einmal auflösen lässt, und dabei das Gefäss in kaltes Wasser stellt, damit sich das Gemisch nicht erhitze und sich dadurch nicht Zinnoxyd bilde. Diese Auflösung zersetzt sich sowohl an der Luft, als beim Erhitzen. Bisweilen gelingt ihre Bereitung nicht, unter andern wenn die angewandte Salpetersäure reiner als gewöhnlich und die Salzsäure schwach ist, in welchem Falle sich dann Zinnoxyd niederschlägt. Sobald man diesen Niederschlag entstehen sieht, muss man der Flüssigkeit mehr Salzsäure zusetzen. In den Kattundruckereien dient das Zinnchlorür nicht allein als Beizmittel, sondern auch als Reductionsmittel, namentlich um die auf die Zeuge befestigten Oxyde von Mangan und Eisen zu Oxydul zu reduciren.

Einfach-basisches Zinnchlorür, $Sn\dot{C}l + \dot{S}n$, entsteht, wenn man das krystallisirte Chlorür mit vielem Wasser übergiesst, oder wenn man es mit weniger Kali, als zu seiner vollständigen Zersetzung nothwendig ist, zersetzt. Es scheidet sich dabei ein leichtes, milchweisses Pulver ab, welches das basische Salz ist. Chlorür und Zinnoxydul enthalten darin gleich viel Zinn. Es enthält 9,55 Proc. oder 2 Atome Krystallwasser. In kaustischem Kali löst sich diese Verbindung auf; nach einiger Zeit setzt diese Auflösung metallisches Zinn ab, indem sich ein Theil des Zinnoxyduls auf Kosten des andern höher oxydirt und sich ein zinnsaures Salz, nämlich eine Verbindung von Kali mit Zinnoxyd, bildet. Vermischt man das noch feuchte basische Salz mit kohlensaurem Kupferoxyd und Wasser, so wird dieses vom Zinnoxydul zu metallischem Kupfer reducirt; es bildet sich, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, eine Auflösung von Zinnchlorür, und es setzt sich ein Gemenge von Zinnoxyd und Kupferblättchen ab.

Zinn-

Zinnchlorür - Doppelsalze. Das Zinnchlorür hat grosse Neigung, mit den Alkalien und alkalischen Erden Doppelsalze zu bilden. Mischt man zu seiner Auflösung so lange kaustisches Kali, bis sich das niedergeschlagene Zinnoxydul wieder aufgelöst hat, so setzt sich, wenn die Auflösung concentrirt ist, oder wenn man sie im leeren Raum verdunstet, ein krystallisirtes basisches Salz ab. Die von Ammoniak und Baryterde gebildeten Salze gleichen dem vorigen. Die mit Natron und Strontianerde krystallisiren in feinen Nadeln, und das von Talkerde gebildete ist zerfliesslich. Wenn man Zinn mit Salmiak destillirt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und Ammoniak, und es sublimirt sich ein Doppelsalz von Zinnchlorür mit Chlorammonium.

Zinnchlorür-Ammoniak. Wasserfreies Zinnchlorür absorbirt, nach Persoz, bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniakgas; schmilzt man es aber darin und lässt es erkalten, so soll es ein einfaches Atom Ammoniak absorbiren.

2. *Zinnsesquichlorür*, $Sn\text{-}Cl^3$, erhält man, wenn man das Sesquioxydul bis zur völligen Sättigung in Chlorwasserstoffsäure auflöst; die Auflösung geschieht schwierig und muss, zur Verhütung der Oxydation, in einem verschlossenen Gefässe vorgenommen werden. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von rein zusammenziehendem Geschmack; in festem Zustande ist es noch nicht bekannt. Diese Flüssigkeit zeichnet sich dadurch aus, dass sie aus Goldchlorid sogleich einen sehr schönen Goldpurpur fällt.

3. *Zinnchlorid*, $Sn\text{-}Cl^2$. Unter allen Zinnsalzen ist es das merkwürdigste. Die wasserfreie Verbindung bildet sich durch Behandlung des wasserfreien Chlorürs mit Chlorgas; am vortheilhaftesten aber bereitet man sie auf die Weise, dass man 4 Th. Quecksilberchlorid sehr innig mit 1 Th. Zinnfeilspänen oder mit etwas mit Quecksilber amalgamirtem und alsdann gepulverten Zinn vermischt und das Gemenge bei gelinder Hitze aus einer Retorte destillirt. In die Vorlage geht eine farblose Flüssigkeit über, welche das Zinnchlorid ist. Von 100 Th. Quecksilberchlorid erhält man ungefähr 31 Th. Zinnchlorid. Ferner erhält man dasselbe, wenn man das unten beschriebene wasserhaltige Salz mit rauchender Schwefelsäure destillirt. An der Luft verbreitet es viel dickere Dämpfe, als Chlorwasserstoffsäure, und wurde daher früher, nach

Libavius, der es im 16ten Jahrhunderte entdeckte, *Spiritus salis fumans Libavii* genannt. Die rauchende Eigenschaft beruht darauf, dass der abdunstende Theil dieser Flüssigkeit sich mit der Feuchtigkeit der Luft condensirt. Es ist sehr flüchtig; bei $+ 120^0$ siedet es, und die Dichtigkeit seines Gases ist, nach Dumas, 9,1997. Mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser vermischt gesteht es zu einer festen Salzmasse; dieselbe Veränderung erleidet es auch an der Luft, indem es deren Feuchtigkeit allmählig anzieht, in welchem letzteren Falle es aber regelmässige Krystalle bildet. In diesem wasserhaltigen Zustand erhält man es auch, wenn man Zinn mit Hülfe von Wärme in Königswasser auflöst, oder wenn man Chlorgas so lange durch eine Auflösung von Zinnchlorür leitet, als es noch absorbirt wird, worauf man die überschüssige Säure abdampfen und das Salz krystallisiren lässt. In der Wärme schmilzt das wasserhaltige Salz wie Eis und gesteht wieder beim Erkalten. Von Wasser wird es leicht aufgelöst. Mit Alkohol verwandelt es sich unter Erhitzung und Bildung von Aether in basisches Zinnchlorür. Bei Gelegenheit des Zinnoxyds habe ich der Verschiedenheiten erwähnt, welche die Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit den beiden Modificationen dieses Oxyds darbieten, und habe unter anderem angeführt, dass die Auflösung der eben beschriebenen Verbindung nicht durch Kochen zersetzt und nach allen Verhältnissen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Das vermittelst Salpetersäure gebildete Zinnoxyd bildet mit Chlorwasserstoffsäure eine Verbindung, die ungelöst bleibt, wenn man das Zinnoxydhydrat mit der letzteren Säure behandelt. Giesst man die Säure ab und lässt das Salz auf Löschpapier trocknen, so erhält man eine bernsteingelbe Masse, die nicht krystallisirbar ist und in der Luft weich bleibt. Im Wasser ist sie auflöslich und von Chlorwasserstoffsäure wird sie aus dieser Auflösung niedergeschlagen. Bei der Destillation giebt sie zuerst liquide, dann gasförmige Chlorwasserstoffsäure, nachher ein wenig wasserfreies Chlorid, und zuletzt, nach sehr verstärkter Hitze, bleibt reines Zinnoxyd zurück.

Schwefelbasisches Zinnchlorid, $2Sn\,Cl^2 + \overset{''}{Sn}$. Setzt man wasserfreies Zinnchlorid der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus, so absorbirt es dasselbe, nach Dumas, ohne

dass das Salz seinen flüssigen Zustand verliert. Es ist wahrscheinlich, jedoch nicht durch Versuche bestätigt, dass dabei ein Theil des Gases Chlorwasserstoffsäure bilde; denn wird die Verbindung destillirt, so geht Zinnchlorid über und es bleibt Zinnsulfid zurück. Tropft man die Verbindung in Wasser, so löst diese Zinnchlorid auf und es schlägt sich Zinnsulfid nieder. Dumas betrachtet daher diesen Körper, wie die Formel ausdrückt, als eine Verbindung von 2 At. Zinnchlorid und 1 At. Zweifach-Schwefelzinn. Beim Quecksilber werden wir mehrere Verbindungen kennen lernen, wo sowohl Haloïd- als Sauerstoffsalze sich mit einer Schwefelbasis verbinden.

Zinnchlorid und Chlorschwefel bilden, nach H. Rose, eine krystallisirte blassgelbe Verbindung, die entsteht, wenn man das Gemisch der beiden Flüssigkeiten einige Zeit lang einer starken Kälte aussetzt.

Zinnchlorid und Phosphorwasserstoff. Beide Körper verbinden sich nach demselben, ohne dass sich Salzsäure bildet. Die Verbindung ist ein fester Körper, und enthält auf 3 At. Chlorid 1 Doppelatom vom Gas, $3Sn\dot{C}l^2 + \dot{P}H^3$. Bei der Destillation entwickelt sich daraus Chlorwasserstoffsäure und Phosphor, und es bleibt Zinnchlorür zurück.

Zinnchlorid - Ammoniak, $Sn\dot{C}l^2 + \dot{N}H^3$, entsteht, nach H. Rose, wenn man das Chlorid sich mit Ammoniakgas sättigen lässt. Die Verbindung ist pulverförmig, farblos, wird in der Luft nicht feucht und ist unverändert sublimirbar. Das Sublimat sieht wie sublimirtes Quecksilberchlorür aus. Vor der Sublimation löst sie sich mit Trübung, aber nach der Sublimation klar im Wasser auf. Nach einigen Tagen gelatinirt die Auflösung; beim Erhitzen sogleich. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedampft, hinterlässt sie ein trocknes, krystallinisches Salz, welches wieder unverändert sublimirbar ist.

Bromzinn. Das *Bromür*, $Sn\dot{B}r$, ist auflöslich, und giebt nach dem Abdampfen ein trocknes, weisses, nicht weiter untersuchtes Salz. Das *Bromid*, $Sn\dot{B}r^2$, entsteht, wenn man Zinnfeilspäne mit Brom in Berührung bringt. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich; das Bromid sublimirt sich in farblosen Nadeln, die wenig an der Luft rauchen, leicht schmelzbar und in Wasser löslich sind.

Jodzinn. 1. Das *Jodür*, SnI, entsteht, wenn man ein Gemenge von Zinnspänen und Jod erhitzt. Es bildet eine braunrothe, durchscheinende Masse, die sehr leicht schmelzbar und in höherer Temperatur sublimirbar ist. In Wasser ist es löslich; beim Zerreiben giebt es ein schmuzig-orangegelbes Pulver. Es verbindet sich mit andern Jodüren, namentlich mit denen der Alkalien und alkalischen Erden, zu Doppelsalzen, in denen nach Boullay d. j. das Zinnjodür doppelt so viel Jod, als das andere Jodür enthält. Nach demselben bereitet man diese Verbindungen durch Vermischung des Zinnchlorürs mit überschüssigem alkalischen Jodür; das Doppeljodür krystallisirt, während das alkalische Chlorür aufgelöst bleibt.

2. *Zinnjodid*, SnI^2, entsteht durch Auflösen von Zinnoxydhydrat in Jodwasserstoffsäure. Es bildet gelbe, seidenglänzende Krystalle, die vom Wasser zersetzt, und im Kochen vollkommen in Jodwasserstoffsäure und Zinnoxyd verwandelt werden.

Fluorzinn. Das *Fluorür*, SnF, ist in Wasser leicht löslich, schmeckt süsslich zusammenziehend, und schiesst beim freiwilligen Verdunsten in weissen, glänzenden Prismen an. Durch Einwirkung der Luft wird es in ein basisches Fluoridsalz verwandelt. Das *Fluorid*, SnF^2, krystallisirt nicht, und gerinnt, wie Eiweiss, wenn seine Masse bis zum Kochen erhitzt wird.

Kiesel-Zinnfluorid, $3SnF^2 + 2SiF^3$, ist in Wasser leicht löslich und schiesst in langen prismatischen Krystallen an. Von der Luft wird es leicht zersetzt, wobei sich kieselsaures Zinnoxyd absetzt.

Cyanzinn konnte noch nicht für sich dargestellt werden, weder durch doppelte Zersetzung, noch durch Behandlung der Zinnoxyde mit Cyanwasserstoffsäure. Gleichwohl existirt sowohl das Cyanür als das Cyanid; sie können z. B. in Verbindung mit den Cyanüren des Eisens erhalten werden, wenn Zinnsalze mit Kaliumeisencyanür gefällt werden.

Schwefelcyanzinn ist in Wasser löslich, sonst nicht bekannt.

B. Sauerstoffsalze von Zinn.

Zinnoxydulsalze.

Schwefelsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\ddot{S}$, entsteht, wenn Zinn in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird; man erhält dann eine Salzmasse, die mit brauner Farbe von kochendem Wasser aufgelöst wird, und woraus das schwefelsaure Oxydulsalz während der Abkühlung in kleinen, nadelförmigen Krystallen anschiesst. Bei dem Glühen wird es zersetzt und giebt Zinnoxyd. Durch Destillation von Zinnsulfuret mit rothem Quecksilberoxyd erhält man dieses Salz wasserfrei, und man kann es einer dunkeln Rothglühhitze aussetzen, ohne dass es zersetzt wird. Das sogenannte Bancroft'sche Beizmittel wird von 2 Th. Zinnspänen gemacht, die mit 3 Th. gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure übergossen werden, worauf, nach einer Stunde, mit nöthiger Vorsicht $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirte Schwefelsäure zugemischt wird. Das Gemenge erhitzt sich und das Zinn wird mit Heftigkeit aufgelöst. Die Hitze wird durch Digestion auf der Sandkapelle so lange unterhalten, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man lässt die Masse sich abkühlen, löst das Salz in Wasser auf, giesst es vom ungelösten Zinn ab, wägt dieses und versetzt darauf die Auflösung mit so viel Wasser, dass 8 Th. der Auflösung 1 Th. Zinn enthalten.

Schwefligsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\dot{S}$, wird erhalten, wenn Zinn in flüssiger schwefliger Säure aufgelöst wird. Die schweflige Säure wird zum Theil reducirt, und man erhält eine Auflösung von schwefligsaurem Zinnoxydul, welches jedoch etwas unterschwefligsaures Zinnoxydul enthält, und am Boden setzt sich Schwefelzinn mit schwarzer Farbe ab.

Unterschwefligsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\ddot{S}$, ist eine im Wasser auflösliche Verbindung. Zinnoxydulsalze werden von auflöslichen unterschwefligsauren Salzen nicht niedergeschlagen. Legt man ein ausgewalztes Zinnblatt in schweflige Säure, so wird es braun und halbdurchsichtig, die Masse wird gelatinös von gebildetem Oxyd, aber sie enthält nur schwache Spuren von unterschwefliger Säure.

Salpetersaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\dddot{N}$, bekommt man, wenn das Hydrat in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Das

Salz kann nicht concentrirt werden und verändert sich leicht. Es wird sowohl in Berührung mit der Luft, als in der Wärme oxydirt, wobei sich das Zinnoxyd in Form einer gelatinösen Masse absetzt. Nach Berthollet soll dieses bisweilen ein basisches Oxydulsalz enthalten. Es ist glaublich, dass das Oxydulsalz auch erhalten werde, wenn Schwefelzinn in Salpetersäure aufgelöst wird; aber wenn man reines Zinn in dieser Säure auflöst, so bekommt man, wenn diese Säure concentrirt ist, nur Zinnoxydhydrat, und wenn sie mehr verdünnt ist, so dass ihr spec. Gewicht nicht über 1,114 beträgt, ein Doppelsalz von Salpetersäure, Zinnoxydul und Ammoniak, welches letztere durch die gleichzeitige Zersetzung der Säure und des Wassers gebildet wird. Dieses Salz wird eben so leicht als das einfache Oxydsalz zersetzt.

Phosphorigsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}^2\ddot{P}$, schlägt sich als ein weisses unlösliches Pulver nieder. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, und diese Auflösung ist eines der kräftigsten Reductionsmittel, die es auf nassem Wege giebt.

Kohlensaures Zinnoxydul. Kohlensäure geht mit dem Zinnoxydul keine Verbindung ein.

Oxalsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\ddot{C}$, ist ein unauflösliches, weisses Pulver. Mit Ueberschuss von Säure giebt es ein saures Salz, welches von Wasser aufgelöst wird, und bei langsamer Abdampfung zur Krystallisation gebracht werden kann. Metallisches Zinn wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas von Oxalsäure aufgelöst.

Borsaures Zinnoxydul ist ein weisses, unauflösliches Pulver, welches bisweilen in kleinen Krystallkörnern niedergeschlagen wird. Es schmilzt schwierig zu undurchsichtigem Glase.

Essigsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\bar{A}$, erhält man durch Digestion von Zinn mit Essigsäure, oder am besten durch Auflösung des Zinnoxydulhydrats in Essigsäure. Zur Consistenz von Syrup abgedampft und mit Alkohol übergossen, krystallisirt es in festen, weissen, durchsichtigen Krystallen. Essig und vegetabilisch säuerliche Stoffe, die in bleihaltigen Zinngefässen aufbewahrt werden, greifen nur das Zinn an, wenn das Blei nicht mehr als $\frac{1}{6}$ vom Gewicht des Zinns aus-

macht, und in diesem Fall wird das Blei nur an der Stelle aufgelöst, wo die Oberfläche von der Luft getroffen wird.

Weinsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\overline{T}$, ist schwer auflöslich. Weinsäure löst das Zinn leicht auf, und wenn sie sich ihrer Sättigung nähert, wird das Salz in kleinen, nadelförmigen Krystallen niedergeschlagen.

Weinsaures Kali-Zinnoxydul, $K\overline{T} + \dot{Sn}\overline{T}$. Weinstein löst Zinn auf und verbindet sich mit dessen Oxydul zum leicht auflöslichen Doppelsalze, welches schwer zum Krystallisiren zu bringen ist, und welches, so wie ein grosser Theil von den Doppelsalzen der Weinsäure, weder von kaustischem, noch von kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird. Ein Zusatz von Weinstein zu dem Chlorzinn macht es anwendbarer zum Färben, vermuthlich durch Bildung von weinsaurem Zinnsalz, wodurch man der Fällung des Zinnoxyds von blossem Alkali zuvorkommt, wenn man sich alkalischer Beizmittel bedient.

Aepfelsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\overline{M}$, ist ein leicht auflösliches, nicht krystallisirendes Doppelsalz, das nach dem Eintrocknen wieder zerfliesst.

Ameisensaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\overline{F}$, giebt nach dem Abdampfen eine Gallerte. Während der Abdunstung wird Zinnoxyd niedergeschlagen, und aus der Gallerte schlägt Alkohol noch mehr Oxyd nieder.

Bernsteinsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\overline{S}$, erhält man sowohl, wenn metallisches Zinn, als auch das Oxydul in Bernsteinsäure aufgelöst wird. Es ist auflöslich und krystallisirt in dünnen, breiten, durchsichtigen Tafeln.

Chromsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\ddot{Cr}$, bildet dicke bräunlichgelbe Flocken, die in einem Ueberschuss von Zinnchlorür unter Reduction der Chromsäure, mit grüner Farbe löslich sind.

Vanadinsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\ddot{V}$, ist auflöslich.

Im Allgemeinen werden die *Metallsäuren* von Zinnoxydulhydrat und Zinnoxydulsalzen zersetzt, indem auf Kosten eines Theils der Säure Zinnoxydsalze entstehen.

2. Zinnoxydsalze.

Schwefelsaures Zinnoxyd, $\dot{Sn}\ddot{S}^2$. Man erhält es, wenn Zinnoxydhydrat in Schwefelsäure aufgelöst wird. Schon bei

der Beschreibung der beiden Modificationen des Zinnoxyds habe ich das Hauptsächlichste von dem, was man von diesen Salzen kennt, beschrieben. Es ist wahrscheinlich, dass das gallertähnliche Oxyd, welches erhalten wird, wenn man das erhitzte Oxydulsalz mit Wasser übergiesst, ein basisches Oxydsalz ist, wobei ein entsprechendes saures Salz in der Flüssigkeit aufgelöst wird.

Salpetersaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\ddot{\dot{N}}^2$, wird erhalten, wenn das mit Alkali niedergeschlagene Oxyd bis zur völligen Sättigung in kalter Salpetersäure aufgelöst wird, wobei es sich, wenn die Säure etwas stark war, in kleinen, seidenglänzenden Krystallschuppen zuletzt absetzt. Bei der Erwärmung wird das Salz zerlegt, und das Oxyd schlägt sich wie eine Gallerte nieder, welches jedoch nicht dieselbe Modification ist, wie das durch Digestion mit Salpetersäure bereitete Zinnoxyd.

Phosphorsaures Zinnoxyd ist unbekannt.

Phosphorigsaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\ddot{P}$, schlägt sich als ein weisses unlösliches Pulver nieder, welches beim Glühen Wasser giebt und sich in phosphorsaures Oxydulsalz verwandelt.

Ueberchlorsaures, *chlorsaures*, *jodsaures* und *borsaures Zinnoxyd* sind nicht bekannt.

Kohlensaures Zinnoxyd existirt nicht.

Essigsaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\bar{A}^2$, ist im Wasser auflöslich und giebt nach der Abdampfung eine gallertähnliche Salzmasse. Das Verhalten der übrigen Pflanzensäuren zum Zinnoxyd ist noch nicht untersucht.

Selenigsaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\ddot{S}e^2$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver. Es wird von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, aber durch Verdünnung wieder daraus niedergeschlagen. Bei dem Glühen wird es zersetzt, giebt erst Wasser, dann sublimirt sich selenige Säure und das Zinnoxyd bleibt rein zurück.

Arseniksaures Zinnoxyd ist nicht untersucht.

Arsenigsaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\ddot{A}s$, ist ein gallertartiges, unauflösliches Pulver, welches bei dem Glühen sich nicht verändert, und zum Schmelzen eine strenge Hitze erfordert.

Chromsaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\ddot{C}r^2$, ist ein unauflösliches, schön citronengelbes Pulver.

Vanadinsaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\ddot{V}^2$, ist auflöslich.

Molybdänsaures Zinnoxyd, $\dot{S}n\ddot{M}o^2$, ist ein graues, im Wasser unauflösliches Pulver. Es wird in kaustischem Kali mit brauner, und in Chlorwasserstoffsäure mit grüner, aber, wenn die Säure verdünnt ist, mit blauer Farbe aufgelöst. Von Salpetersäure wird es nicht verändert.

Wolframsaures Zinnoxyd ist unbekannt. Wenn wolframsaures Kali mit Zinnchlorür vermischt wird, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher wolframsaures Wolframoxyd ist.

C. Schwefelsalze von Zinn.

Das Zinn bildet zwei Schwefelbasen, die in ihrer Zusammensetzung den beiden Oxyden proportional sind. Ob das intermediäre Schwefelzinn Basis sei oder nicht, ist noch nicht untersucht. Die Sulfuretsalze sind meist dunkelbraun, die Bisulfuretsalze dagegen sind heller, oft gelb und mitunter in Wasser auflöslich.

Sulfocarbonat von Zinnsulfuret, $\dot{S}n''\dot{C}$, ist ein schön dunkelbrauner Niederschlag, der sich bei dem Trocknen nicht verändert.

Sulfocarbonat von Zinnbisulfuret, $\ddot{S}n''\dot{C}^2$, ist ein blass brandgelber Niederschlag, der nach dem Trocknen tief brandgelb ist.

Sulfotellurit von Zinnsulfuret, $\dot{S}n^3\ddot{T}e$, ist ein bräunlich gelber Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird.

Sulfotellurit von Zinnbisulfuret, $\ddot{S}n^3\ddot{T}e^2$, ist ein fast schwarzer Niederschlag.

Sulfarseniat von Zinnsulfuret, $\dot{S}n^2\dddot{A}s$, ist ein dunkel kastanienbrauner Niederschlag, der seine Farbe bei dem Trocknen behält. Das neutrale und das basische Salz sind vollkommen gleich.

Sulfarseniat von Zinnbisulfuret, $\ddot{S}n\dddot{A}s$, bildet sowohl neutral als basisch, einen blassgelben, schleimigen, schwer abzufiltrirenden Niederschlag. Trocken ist er schön pomeranzengelb.

Sulfarsenit von Zinnsulfuret, $\dot{S}n^2\dddot{A}s$, bildet einen dunkel rothbraunen Niederschlag, der im Trocknen seine Farbe

behält. Er schmilzt nicht und giebt in der Destillation einen Theil seines arsenigen Sulfids ab, mit Hinterlassung einer grauen, porösen, metallischen Masse, die sowohl Arsenik als Schwefel enthält.

Sulfarsenit von Zinnbisulfuret, $\overset{''}{\dot{S}n}\overset{'''}{\dot{A}s}$, bildet einen gelben, schleimigen Niederschlag, der bei dem Trocknen pomeranzengelb wird und ein schön gelbes Pulver giebt. In der Destillation verhält er sich wie der vorige.

Sulfomolybdat von Zinnsulfuret, $\dot{S}n\overset{'''}{\dot{M}o}$, ist ein schwarzer Niederschlag.

Sulfomolybdat von Zinnbisulfuret, $\overset{''}{\dot{S}n}\overset{'''}{\dot{M}o^2}$, ist ein durchscheinender, brauner Niederschlag, der bei dem Trocknen braungrau wird.

Hypersulfomolybdat von Zinnsulfuret, $\dot{S}n\overset{''''}{\dot{M}o}$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich in der Luft allmählig verwandelt in

Hypersulfomolybdat von Zinnbisulfuret, $\overset{''}{\dot{S}n}\overset{''''}{\dot{M}o^2}$, das roth ist und sich im Wasser auflöst, wiewohl nur in geringer Menge. Zinnchlorid wird desshalb von Kalium-Hypersulfomolybdat mit rother Farbe niedergeschlagen, der Niederschlag löst sich aber sogleich wieder auf und färbt die Flüssigkeit roth. Das Schwefelzinnsalz, in der Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, löst sich allmählig wieder auf und färbt die Flüssigkeit roth, aber nur so weit, als die Luft Zutritt hat.

Sulfowolframiat von Zinnsulfuret, $\dot{S}n\overset{'''}{\dot{W}}$, fällt in voluminösen, braunen Flocken nieder.

Sulfowolframiat von Zinnbisulfuret, $\overset{''}{\dot{S}n}\overset{'''}{\dot{W}^2}$, schlägt sich in graulich gelben Flocken nieder.

XXIII. Salze von Wismuth.

Bis jetzt ist nur eine Reihe von Wismuthsalzen bekannt. Sie sind farblos und Wasser bildet mit ihnen einen Niederschlag. Von Schwefelwasserstoff werden sie schwarz, von Galläpfeltinktur orangegelb gefällt. Kupfer und Zinn schlagen das Wismuth metallisch nieder.

A. Haloïdsalze von Wismuth.

Chlorwismuth, Bi Cl. Man erhält es, wenn Wismuthoxyd in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Diese Verbindung ist flüchtig und kann überdestillirt werden. Sie fliesst bei dem Erhitzen wie Oel, aber gesteht in der Kälte. Man erhält sie ebenfalls, wenn 1 Th. Wismuthmetall mit 2 Th. Quecksilberchlorid destillirt wird.

Basisches Chlorwismuth wird erhalten, wenn eine neutrale Auflösung von Wismuth in Salpetersäure in eine concentrirte Auflösung von Kochsalz gegossen, oder wenn Wismuthoxyd mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und abgedampft wird, bis alle Säure verjagt ist. Dieses Salz schmilzt nicht, wenn es erhitzt wird, und wird bloss zum Theil sublimirt, indem es ein überbasisches Salz hinterlässt. Wenn eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure mit einer verdünnten Auflösung von Kochsalz gemischt wird, so schlägt sich *überbasisches* Chlorwismuth nieder. Es ist schneeweiss und leicht. Es wird unter dem Namen *Blanc d'Espagne* als Schminke angewandt. Geschieht der Niederschlag mit einer weniger verdünnten Chlorwasserstoffsäure, so bildet es perlmutterglänzende Schuppen; man nennt es dann *Blanc de Perle.* Nach einer Analyse von Phillips kann seine Zusammensetzung durch Bi Cl + 2Bi + H ausgedrückt werden. Im Sonnenschein wird dieses basische Salz öfters dunkel, was Klaproth einem Hinterhalt von Silber zuschreibt.

Bromwismuth, Bi Br. Es bildet sich, wenn man pulverförmiges Wismuth in Bromgas erhitzt, bis es sich völlig mit diesem gesättigt hat. Nach Serullas geht die Vereinigung ohne Lichtentwickelung vor sich. Diese Verbindung schmilzt bei 200° zu einem dunkelrothen Liquidum und sieht nach dem Erstarren wie Jod aus. Es ist wenig flüchtig, indessen doch sublimirbar. An der Luft wird es gelb, indem es sich mit einer gewissen Menge Wasser verbindet. Durch eine grössere Menge Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich ein basisches Bromür ab, während sich Bromwasserstoffsäure mit sehr wenig Bromür auflöst.

Jodwismuth, Bi I, erhält man, wenn Wismuthpulver mit Jod gelinde erhitzt wird. Das Salz hat eine dunkle Orange-

farbe. Es wird von kaustischem Kali aufgelöst. Tropft man Chlorwismuth in eine verdünnte Auflösung von Jodnatrium, so entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag, der ein *basisches* Salz zu sein scheint.

Fluorwismuth, $\dot{Bi}\dot{F}$, ist im Wasser auflöslich, schlägt sich bei dem Abdampfen als ein weisses Pulver nieder.

Cyanwismuth, $\dot{Bi}\dot{C}y$, ist für sich unbekannt und konnte nicht hervorgebracht werden; aber in Verbindung mit Eisencyanür wird es durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen.

Schwefelcyanwismuth, $\dot{Bi}\ddot{C}y$, ist im Wasser leicht auflöslich.

B. Sauerstoffsalze von Wismuth.

Schwefelsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\ddot{S}$, wird erhalten, wenn das Oxyd in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und zur Trockne abgedampft wird. Es wird von Wasser in ein *saures*, leicht auflösliches Salz zersetzt, welches nach dem Abdampfen in nadelförmigen, zerfliessenden Krystallen anschiesst, und in ein *basisches*, welches unaufgelöst bleibt. Letzteres wird durch Glühen zersetzt und enthält 3mal so viel Basis, als das neutrale, $= \dot{Bi}^3\ddot{S}$.

Schwefligsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\ddot{S}$, ist ein unauflösliches Pulver, welches von mehr schwefliger Säure nicht aufgelöst wird, und welches geglüht die schweflige Säure abgiebt.

Salpetersaures Wismuthoxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Bi}\ddot{N}$, erhält man, wenn Wismuth in Salpetersäure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht mit solcher Heftigkeit, dass, wenn das Metall fein gepulvert ist und mit einer geringen Menge concentrirter rauchender Säure übergossen wird, es sich bis zum Glühen erhitzt. Löst man das Metall in einer weniger concentrirten Säure auf, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die bei dem Erkalten in vierseitigen Prismen anschiesst. Diese Krystalle enthalten 17 Proc. oder 1 Atom Wasser. Sie werden wie das vorhergehende Salz zersetzt, wenn sie mit Wasser übergossen werden, wobei ein saures Salz in der Auflösung zurückbleibt, und ein basisches Salz als ein weisses Pulver niedergeschlagen wird. Destillirt man das krystalli-

sirte neutrale Salz, so giebt es eine flüssige, farblose Salpetersäure, und das basische Salz bleibt zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch dieses zersetzt und hinterlässt Wismuthoxyd. Schreibt man mit einer gesättigten Auflösung von Wismuthoxyd in Salpetersäure auf Papier, so wird die Schrift nach dem Trocknen nicht sichtbar, aber wenn man das Papier in Wasser eintaucht, so tritt die Schrift durch Bildung des basischen Salzes mit einer weisseren Farbe, als die des Papiers, hervor.

2. *Basisches salpetersaures Wismuthoxyd*, (Magisterium Bismuthi). a) *Dreifach-basisches*, $\dot{Bi}^4\ddot{\dot{N}}$ ($= \dot{Bi}\ddot{\dot{N}} + 3\dot{Bi}$). Dieses Salz, welches gewöhnlich auf die Weise bereitet wird, dass man Wismuth in Salpetersäure auflöst und die Auflösung alsdann mit vielem Wasser verdünnt, erhält man hierbei in verschiedener Menge und wahrscheinlich auch von verschiedener Zusammensetzung; denn es ist zuweilen der Fall, dass der durch Wasser bewirkte Niederschlag bei Hinzugiessung von mehr Auflösung wieder aufgelöst wird. Duflos hat daher eine Vorschrift gegeben, nach welcher er stets von gleicher Beschaffenheit und in der grössten Menge erhalten wird. Nach dieser Vorschrift lässt man die gesättigte Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd zuerst krystallisiren, und zersetzt dann die von der Mutterlauge wohl befreiten Krystalle mit dem 24fachen Gewichte Wasser, indem man sie damit übergiesst und umrührt. 100 Th. krystallisirtes Salz geben auf diese Weise 45,5 Th. basisches Salz. Eine grössere Menge Wasser vermindert die Ausbeute etwas, zu wenig Wasser dagegen vermindert sie noch mehr. Folgendes sind die Mengen von basischem Salz, die Duflos von 100 Th. krystallisirtem Salze mit den darüber bemerkten Wassermengen erhielt, welche letztere ausdrücken, das wie vielfache vom Gewicht des Salzes an Wasser angewendet wurde:

Wasser	1.	2.	3.	4.	8.	12.	16.	24.	32.	64.	128.
Bas. Salz	16.	18,4	27,4	32,5	39,5	43,5	45,0	45,5	45,5	45,0	45,0

Als die Lösung des mit dem 8-, 12- und 16fachen Gewicht Wasser vermischten Salzes nach dem Filtriren erhitzt wurde, setzte sie neue Mengen vom basischen Salz ab, welches hierbei krystallinisch wurde und glänzende Schuppen bildete.

Das nach der obigen Bereitungsweise dargestellte basische Salz ist schneeweiss und besteht aus mikroskopischen Krystallschuppen, die nach dem Trocknen ein der Magnesia alba ähnliches, lockeres und leichtes Pulver bilden. Duflos fand darin 6,42 Proc. Wasser, was 3 Atome ausmacht, so dass nach seiner Analyse das Salz als eine Verbindung von 1 Atom neutralem Salz mit 3 Atomen Oxydhydrat betrachtet werden kann. Gegen die bisherige Annahme giebt Duflos an, dass dieses basische Salz nicht vom Wasser gelöst werde, dass aber durch Kochen mit Wasser eine Portion saures Salz ausgezogen und ein unlösliches basisches Salz gebildet werde, welches jedoch nicht näher untersucht wurde. Er fand ferner, dass die von dem basischen Salz abfiltrirte Flüssigkeit ein saures Wismuthoxydsalz enthalte, welches aus 1 At. Oxyd und 4 At. Säure, $= \dot{Bi}\ddot{\dot{N}}^4$, besteht, welches aber nicht in fester Form zu erhalten ist.

b) *Zweifach - basisches salpetersaures Wismuthoxyd*, $\dot{Bi}^3\ddot{\dot{N}}$ $(= \dot{Bi}\ddot{\dot{N}} + \dot{Bi}^2)$, soll nach Phillips erhalten werden, wenn die saure Auflösung von Wismuth in Salpetersäure, nach der in der Pharmacie üblichen Methode, in Wasser getropft wird; diese Verbindung soll kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Im Ganzen sieht es zwar nicht unwahrscheinlich aus, dass sich, je nach dem Gehalte der gefällten Flüssigkeit an Säure, ungleich basische Salze bilden; inzwischen verdient doch die Richtigkeit dieser letztern Angabe von Phillips untersucht zu werden, um so mehr als dieses Präparat ein vortreffliches inneres Heilmittel ausmacht.

Ein basisches Salz mit wahrscheinlich weniger überschüssiger Basis erhält man krystallisirt, wenn salpetersaures Wismuthoxyd mit noch mehr Wismuth, als die Flüssigkeit aufnehmen konnte, lange gekocht wird. Es ist nicht weiter untersucht.

Phosphorsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}^2\ddot{\dot{P}}$, wird durch Digestion des Oxyds mit Phosphorsäure erhalten. Es giebt, nach Wenzel's Versuchen, theils ein unauflösliches, weisses Pulver, welches vor dem Löthrohr zum undurchsichtigen, milchweissen Glase schmilzt, und welches, mit Kohlenpulver geglüht, zersetzt wird, theils ein auflösliches Salz, welches man durch Abdampfung krystallisirt erhalten kann.

Phosphorigsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}^2\ddot{\dot{P}}$, erhält man durch doppelte Zersetzung und bildet ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver.

Jodsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\ddot{\dot{I}}$, ist ein weisser, unauflöslicher Niederschlag.

Kohlensaures Wismuthoxyd ist ein weisses, in kohlensäurehaltigem Wasser unauflösliches Pulver. Man erhält es, wenn salpetersaures Wismuthoxyd in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali eingetröpfelt wird. Es ist ein basisches Salz. Es wird als Arzneimittel angewendet.

Oxalsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\dot{C}$, wird durch Behandlung des Oxydhydrats mit der Säure als ein weisses Pulver erhalten. Wird dagegen eine concentrirte Auflösung von Oxalsäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd gefügt, so setzt es sich nach einiger Zeit in kleinen, krystallinischen Körnern ab.

Borsaures Wismuthoxyd ist im Wasser unauflöslich.

Essigsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\bar{A}$, wird am besten erhalten, wenn eine concentrirte, warme Auflösung von essigsaurem Kali mit einer ähnlichen Auflösung von Wismuth in Salpetersäure vermischt wird. Bei dem Erkalten schiesst das essigsaure Salz in Schuppen an, die der Borsäure ähnlich sind. Das Wismuthoxyd löst sich in concentrirtem Essig auf, aber das Salz bleibt sauer und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Essig, zu salpetersaurem Wismuthoxyd gemischt, benimmt diesem die Eigenschaft, vom Wasser niedergeschlagen zu werden.

Weinsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\bar{T}$, schlägt sich in durchsichtigen Krystallkörnern nieder.

Ameisensaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\bar{F}$, ist im Wasser auflöslich und krystallisirt.

Bernsteinsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\bar{S}$, ist im Wasser auflöslich, schiesst in blättrigen Krystallen an, und wird von den Alkalien nicht gefällt.

Arseniksaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}^2\ddot{\dot{A}}$, ist im Wasser und in Salpetersäure unauflöslich, aber es wird von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es ist strengflüssig. Mit Kohlenpulver destillirt, giebt es sublimirtes Arsenik, und es bleibt ein etwas arsenikhaltiges Wismuth zurück.

Chromsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\ddot{C}r$, hat eine schöne gelbe Farbe.

Molybdänsaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\ddot{M}o$, ist ein hellgelbes, in stärkern Säuren auflösliches Pulver.

C. Schwefelsalze von Wismuth.

Wismuth-Sulfocarbonat, $\dot{Bi}\,\ddot{C}$, fällt als ein schön dunkelbraunes Pulver nieder, das mit schön rothbrauner Farbe im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist.

Wismuth-Sulfotellurit, $\dot{Bi}^3\,\ddot{Te}$; dunkelbrauner, im Trocknen schwarz werdender Niederschlag.

Wismuth-Sulfarseniat, $\dot{Bi}^2\,\ddot{\ddot{A}}$, bildet, neutral und basisch, einen ganz gleichen, dunkelbraunen, im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslichen Niederschlag.

Wismuth-Sulfarsenit, $\dot{Bi}^2\,\dddot{A}s$, ist ein rothbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz ist. Gerieben giebt er ein schwarzbraunes Pulver. Er schmilzt leicht, giebt bei verstärkter Hitze arseniges Sulfid, und hinterlässt eine geschmolzene Masse, die nicht weiter verändert wird. Sie ist grau, metallglänzend, von krystallinischem Bruche und giebt ein graues, metallisches Pulver. Sie ist eine basische Verbindung.

Wismuth-Sulfomolybdat, $\dot{Bi}\,\dddot{M}o$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag.

Wismuth-Sulfowolframiat, $\dot{Bi}\,\dddot{W}$; dunkelbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag.

XXIV. Salze von Uran.

Das Uran hat zwei Reihen von Salzen, nämlich: die vom Oxydul gebildeten, welche grün, und die vom Oxyd gebildeten, welche schön gelb sind. Die allgemeinen Charaktere der Uransalze sind folgende: Ihre Farbe ist gelb oder grün, kaustische Alkalien schlagen sie mit der Farbe der Auflösung nieder, sie haben einen rein zusammenziehenden Geschmack, werden von Kaliumeisencyanür mit einer rothbraunen, von Galläpfeltinktur mit chocolatebrauner, und von Sulfhydraten mit schwarzer Farbe niedergeschlagen.

Mehrere

Mehrere dieser Salze sind sowohl in Aether, als in Alkohol auflöslich, die gelben desoxydiren sich dann im Sonnenlichte und nehmen eine grüne Farbe an. Einige ertheilen dem Curcumäpapier eine braune Farbe, so wie die Alkalien. Von den Oxydulsalzen ist beinahe nichts mehr bekannt, als dass sie existiren, dass das geglühte Oxydul sich nur mit der äussersten Schwierigkeit in Säuren auflösen lässt, und dass die Auflösung grün ist. Die Oxydsalze dagegen sind etwas mehr bekannt. Im Allgemeinen aber kann man sagen, dass man die Salze des Urans nur wenig kennt, weil man, vor Arfvedson's Untersuchungen, das Oxyd nicht von andern Basen befreit zu erhalten wusste und die beschriebenen Salze leicht Doppelsalze sein können.

A. Haloïdsalze von Uran.

Chloruran. 1. Das *Chlorür*, $\dot{U}\dot{C}l$, ist im Wasser löslich, und bildet eine syrupdicke, nicht krystallisirende Auflösung. Nach Persoz absorbirt es in der Wärme 1 einfaches Atom Ammoniak.

2. *Uranchlorid*, $\ddot{U}\dot{C}l^3$. Im reinen Zustande ist es, nach Arfvedson, nicht krystallisirbar. Bucholz hatte angegeben, dass es in gelbgrünen, 4seitigen Tafeln krystallisire, die aus der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen. Von Wasser, Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Lässt man die Auflösung in Aether im Sonnenschein stehen, so wird sie unklar und grasgrün, und es setzt sich nach einigen Wochen eine concentrirte Auflösung von Uranchlorür ab, welche die Consistenz eines dünnen Extracts und eine schwarzgrüne Farbe hat.

Kalium-Uranchlorid, $3\dot{K}\dot{C}l + \ddot{U}\dot{C}l^3$, ist ein ausgezeichnet schönes Doppelsalz, welches, nach der Concentration seiner Auflösung bis zur Syrupsconsistenz, in Krystallen anschiesst. Es enthält $6\frac{1}{2}$ Proc. oder 6 Atome Wasser, also gerade so viel, um die Basen zu oxydiren und mit dem Chlor Salzsäure zu bilden. Im Alkohol ist das Salz leicht löslich; es verträgt gelindes Glühen.

Uranbromid, $\ddot{U}Br^3$, krystallisirt in gelben, platten, in der Luft zerfliesslichen Nadeln, die Krystallwasser enthalten, nach dessen Austreibung sie orangeroth werden.

Uranfluorid, $\dot{U}F^3$, ist im Wasser leicht löslich, krystallisirt nicht, efflorescirt an den Rändern, und bildet nach dem freiwilligen Eintrocknen eine weisse, pulverförmige, im Wasser wieder unverändert lösliche Masse.

Urancyanid, $\dot{U}Cy^3$, ist ein im Wasser unlösliches, hellgelbes Pulver.

Schwefelcyanuran ist im Wasser leicht löslich.

B. Sauerstoffsalze von Uran.

Schwefelsaures Uranoxydul, $\dot{U}\ddot{S}$. Es wird durch Auflösen des Oxyduls in kochender concentrirter Schwefelsäure erhalten und schiesst, nach dem Abdampfen, in grünen prismatischen Krystallen an.

Schwefelsaures Kali-Uranoxydul ist ein im Wasser unlösliches oder wenig lösliches, graugrünes Pulver.

Schwefelsaures Uranoxyd, $\ddot{U}\ddot{S}^3$, kann, nach Arfvedson, nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trocknet zu einem Syrup ein. Es ist in Alkohol leicht löslich. Nach Bucholz dagegen schiesst es beim freiwilligen Verdunsten in rein citronengelben, prismatischen Krystallen an. Dieses Salz erfordert $\frac{5}{8}$ seines Gewichts kaltes, und sein halbes Gewicht kochendes Wasser zur Auflösung. Es wird von 20 Th. siedendheissem und 25 Th. kaltem Alkohol aufgelöst. Die Auflösung trübt sich im Sonnenlicht, wird grün und bekommt einen ätherartigen Geruch. Es scheidet sich dabei ein graugrüner Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen grasgrün wird und ein basisches, schwefelsaures Uranoxydul zu sein scheint. Der Alkohol verliert dabei den ganzen Urangehalt, und enthält nachher nur Aether und Schwefelsäure. Das gelbe Salz verwittert in der Wärme zu einem gelben Pulver und verliert dabei 14 Proc. an Gewicht. Es ist wahrscheinlich, dass dieses von Bucholz beschriebene und für einfach gehaltene Salz eigentlich ein Doppelsalz mit schwefelsaurem Ammoniak gewesen sei, welches letztere von einem ammoniakhaltigen Oxyd herrührte, da es Bucholz unbekannt war, dass das durch Fällung mit Alkali gebildete Uranoxyd stets alkalihaltig ist.

Basisches schwefelsaures Uranoxyd kommt als Mineral bei Joachimsthal in Böhmen in kleinen citronengelben Warzen vor, die aus einer fast pulverförmigen Masse bestehen.

Schwefelsaures Kali-Uranoxyd kann von dreierlei Zusammensetzungsweise erhalten werden. *a*) $2\dot{K}\ddot{S} + \ddot{U}\ddot{S}^3$ entsteht, wenn die beiden einfachen neutralen Salze mit einander vermischt werden, wobei jedoch das Uranoxydsalz in geringem Ueberschuss oder wenigstens in völlig hinreichender Menge vorhanden sein muss. Nach dem Verdunsten und Erkalten der Lösung erhält man eine unregelmässig krystallisirte Salzmasse von einer schönen citronengelben Farbe und mit Krystallwasser, dessen Menge nicht bestimmt ist. Nachdem es in der Wärme weggegangen ist, schmilzt das Salz bei eben anfangendem Glühen. Wird die Hitze etwas höher, so nimmt die geschmolzene Masse eine grüne Farbe an, löst sich aber im Wasser wieder mit gelber Farbe auf. *b*) $3\dot{K}\ddot{S} + \ddot{U}\ddot{S}^3$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz mit Alkohol digerirt, welcher $\frac{1}{3}$ vom schwefelsauren Uranoxyd auszieht. Dasselbe Salz erhält man auch durch Vermischung der Lösungen der einfachen Salze, indem man das Kalisalz im Ueberschuss lässt und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, wobei sich das Salz in Gestalt einer aus kleinen citronengelben Krystallen bestehenden Kruste absetzt, welche 4 Procent oder 3 Atome Krystallwasser enthalten. Es schmilzt wie das vorhergehende, wird aber nicht so leicht grün. *c*) $\dot{K}^3\ddot{S}^4 + \ddot{U}\ddot{S}^3$. Dieses Salz entsteht, wenn die Flüssigkeit, woraus es krystallisirt, überschüssige Säure enthält. Es enthält 6 Procent oder 6 Atome Wasser. Der Säure-Ueberschuss im Kalisalz ist in einem ungewöhnlichen Verhältniss, dass nämlich die Säure 4mal den Sauerstoff der Base enthält; allein es geht diess bestimmt aus dem Resultat der Analyse hervor.

Salpetersaures Uranoxyd, $\ddot{U}\ddot{N}^3$. Bei langsamer Verdunstung seiner Auflösung schiesst es in grossen tafelförmigen Krystallen von gelber Farbe an, welche an den grösseren Stücken in's Grünliche spielt. In trockner Luft verwittert es etwas, und in der feuchten zerfliesst es. Bei der Mitteltemperatur der Atmosphäre löst 1 Th. Wasser 2 Th. dieses Salzes auf, und $3\frac{1}{2}$ Th. davon werden von 1 Th. wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Bei einer mässigen Wärme wird diese Auflösung zersetzt, es bildet sich Salpeternaphtha, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung

nicht untersucht ist. Von Aether wird es auch leicht und in Menge aufgelöst. Im Sonnenlichte wird die Auflösung allmählig grün, der Aether verwandelt sich in Salpeternaphtha, und es sammelt sich unten eine grasgrüne Uranauflösung, wobei sich viel Oxydul mit schwarzer Farbe niederschlägt. Das Uranoxyd giebt mit der Salpetersäure auch ein saures Salz, welches leichter krystallisirt und weniger auflöslich ist, als das neutrale. Es verwittert an der Luft. Wenn salpetersaures Uranoxyd so weit erhitzt wird, bis Sauerstoffgas mit ein wenig salpetriger Säure zu entweichen anfängt, so bleibt ein Gemenge einer im Wasser auflöslichen, gelben Salzmasse, die salpetrigsaures Uranoxyd ist, und ein unauflösliches, pulverförmiges, gelbes Salz zurück, welches basisches salpetersaures Uranoxyd zu sein scheint. Dieses unauflösliche Pulver besteht, nach Bucholz, aus 92 Th. Uranoxyd und 8 Th. Salpetersäure.

Phosphorsaures Uranoxyd, $\ddot{U}^2\ddot{P}^3$, ist gelb, flockig und im Wasser schwer auflöslich. Es wird in überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Phosphorsäure schlägt dieses Salz aus essigsaurem Uranoxyd nieder.

Phosphorsaures Kalk-Uranoxyd, *basisches*, kommt im Mineralreich in gelben, glimmerartigen Tafeln krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen *Uranit* genannt. Dieses Salz enthält Krystallwasser, das bei dem Glühen entweicht, ohne dass dabei das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird. Das Uranoxyd enthält doppelt so viel Sauerstoff als die Kalkerde, und das Wasser enthält 8mal so viel als die Kalkerde. Seine Zusammensetzung kann durch $\dot{C}a^3\ddot{P} + 2\ddot{U}\ddot{P} + 24\dot{H}$ vorgestellt werden. Ein kleiner Theil des basischen Kalksalzes ist darin durch ein gleich zusammengesetztes Barytsalz ersetzt.

Kohlensaures Uranoxyd wird durch Fällung mit kohlensaurem Alkali gebildet, aber es giebt die Kohlensäure bald ab und enthält nach dem Auswaschen nur eine geringe Spur mit einem Theil des Fällungsmittels davon zurück. Es geht dann als eine unklare Auflösung zum Theil durch's Filtrum.

Kohlensaures Kali - Uranoxyd wird durch Auflösung von frisch gefälltem Uranoxyd in zweifach - kohlensaurem

Kali erhalten. Bei dem freiwilligen Verdampfen setzt sich das Salz in kleinen citronengelben Krystallen ab, die im Glühen zersetzt werden, und uransaures und kohlensaures Kali geben.

Kohlensaures Ammoniak-Uranoxyd bildet kleine durchsichtige, citronengelbe Krystalle.

Oxalsaures Uranoxyd, $\ddot{U}\dot{C}^3$, ist im Wasser schwer auflöslich, und wird bei Vermischung von concentrirter Oxalsäure mit einem neutralen Uranoxydsalze niedergeschlagen. Es enthält $13\frac{1}{2}$ Proc. Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Oxyds wie 3:1 verhält, also 9 Atome beträgt. Eine verdünnte Uranauflösung wird nicht von oxalsaurem Kali gefällt.

Borsaures Uranoxyd ist unauflöslich und blassgelb.

Essigsaures Uranoxyd schiesst in schmalen, topasgelben, rechtwinkligen, 4seitigen Prismen an, die bei dem Erhitzen ihre Säure abgeben und das Oxyd mit beinahe unveränderter Form der Krystalle zurücklassen.

Weinsaures und citronensaures Uranoxyd sind schwer auflösliche, gelbe Verbindungen.

Selenigsaures Uranoxyd, $\ddot{U}\ddot{S}e^3$, ist ein citronengelbes Pulver, welches bei dem Glühen Säure fahren lässt und Oxydul hinterlässt; das *zweifach selenigsaure* trocknet zu einem blassgelben, durchsichtigen Firniss ein, der, wenn sein Wasser verjagt wird, undurchsichtig, weiss und krystallinisch ist.

Tellursaures Uranoxyd, $\ddot{U}\ddot{T}e^3$, ist ein voluminöser, schön blassgelber Niederschlag, der von überschüssigem salpetersauren Uranoxyd nicht aufgelöst wird.

Tellurigsaures Uranoxyd, $\ddot{U}\ddot{T}e^3$, ist blasscitrongelb.

Arseniksaures Uranoxyd, $\ddot{U}^2\ddot{A}s^3$, ist ein hellgelbes, unauflösliches Pulver.

Chromsaures Uranoxyd, $\ddot{U}\ddot{C}r^3$, erhält man, wenn kohlensaures Uranoxyd in Chromsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist gelb und schiesst bei dem langsamen Abdampfen in feuerrothen Krystallen an, schmilzt, nach John, bei gelindem Glühen, ohne zersetzt zu werden, und lässt bei der Wiederauflösung nur eine geringe Menge mit Uranoxydul vermischten Chromoxyds zurück.

Vanadinsaures Uranoxyd, $\ddot{U}\ddot{V}^3$. Sowohl dieses, das neutrale, als das saure sind unlöslich, und werden als sehr blass-citronengelbe Pulver gefällt.

Molybdänsaures und wolframsaures Uranoxyd sind beide hellgelb (ersteres, nach Richter, bräunlichweiss), und lösen sich in stärkeren Säuren und in kohlensaurem Ammoniak auf.

C. Schwefelsalze von Uran.

Man hat allen Grund, bei dem Uran zwei Schwefelbasen zu vermuthen. Diejenige, welche dem Oxydul entsprechen würde, ist indessen in dieser Hinsicht noch gar nicht untersucht. Die dem Oxyd entsprechende giebt, zum Theil, in Wasser auflösliche, meist dunkelgelbe oder braune Verbindungen.

Sulfocarbonat von Uransesquisulfuret, $\dddot{U}\,\dddot{C}^3$, giebt eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit, die sich nach und nach trübt und einen blass graubraunen Niederschlag absetzt, der das Uransulfuretsalz zu sein scheint. Die Flüssigkeit bleibt gelb.

Sulfarseniat von Uransesquisulfuret, $\dddot{U}^2\,\dddot{A}s^3$, bildet einen schmuzig-gelben Niederschlag, der von dem basischen Salze etwas dunkler ist. Beide lösen sich mit einer schönen dunkelbraungelben Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auf. Der getrocknete Niederschlag ist dunkelgelb.

Sulfarsenit von Uransesquisulfuret, $\dddot{U}^2\,\dddot{A}s^3$, ist ein dunkelgelber Niederschlag, der nach dem Trocknen etwas in's Grüne zieht, und, gerieben, ein schmuzig-hellgelbes Pulver giebt. Bei dem Erhitzen schmilzt er halb und giebt einen Theil Sulfid ab; nach fortgesetztem Weissglühen in einem Destillationsapparat hinterlässt er eine ungeschmolzene, poröse, graubraune Masse, deren Pulver dem von reducirtem Uran vollkommen gleich ist. Sie enthält sowohl Arsenik als Schwefel und scheint ein basisches Salz zu sein.

Sulfomolybdat von Uransesquisulfuret, $\dddot{U}\,\dddot{M}o^3$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich bei dem Trocknen nicht verändert.

Das *Hypersulfomolybdat*, $\dddot{U}\,\ddddot{M}o^3$, ist ein dunkler, rother, pulveriger Niederschlag.

XXV. Salze von Kupfer.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Salzen. Die vom *Oxydul* gebildeten Salze sind bis jetzt noch wenig untersucht. Sie sind meistens in Wasser unlöslich. In feuchtem Zustande absorbiren sie Sauerstoff aus der Luft und verwandeln sich in basische Oxydsalze. Mit kaustischem Kali übergossen, werden sie blau; von kaustischem Ammoniak werden sie zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, welche aber an der Luft sogleich blau wird.

Die vom *Kupferoxyd* gebildeten Salze haben eine schöne blaue oder grüne Farbe, sie haben einen herben, metallischen, unangenehmen Geschmack, und geben mit überschüssig zugesetztem kaustischen Ammoniak eine schön dunkelblaue Auflösung. Von Kalium-Eisencyanür werden sie mit rothbrauner, von Schwefelwasserstoff und Sulfhydraten mit schwarzer Farbe gefällt. Mit den Ammoniaksalzen bilden sie fast ohne Ausnahme Doppelsalze, die in überschüssigem Ammoniak auflöslich sind. — Aus den aufgelösten Kupfersalzen wird das Kupfer durch Eisen und Zink metallisch gefällt.

A. Haloïdsalze von Kupfer.

Chlorkupfer. 1. *Kupferchlorür*, $\dot{C}u\dot{C}l$. Es entsteht, wenn Kupferchlorid, mit etwas Chlorwasserstoffsäure gemischt, ohne Luftzutritt mit Kupfer digerirt wird, wobei das Clorür allmählig in weissen, körnigen Krystallen anschiesst. Man erhält es auch, wenn Kupferchlorid in einer Retorte erhitzt wird, wobei sich erst Wasser und dann Chlor entwickelt. Es bleibt eine dunkle Masse zurück, die zur braunen Flüssigkeit schmilzt, und wasserfreies Kupferchlorür ist. Man erhält es ebenfalls, wenn 2 Th. Quecksilberchlorid mit 1 Th. Kupferfeilspänen gemischt und in einem Destillirgefässe erhitzt werden, wobei Quecksilber mit einer kleinen Quantität des überschüssigen Salzes entweicht, und eine geschmolzene Masse in der Retorte zurückbleibt, die nicht flüchtig ist, nach dem Erkalten durchsichtig wird und eine bernsteingelbe Farbe annimmt. Boyle, der diese zuerst entdeckte, gab ihr den Namen *Resina Cupri*. Es soll auch erhalten werden, wenn in Alkohol aufgelöstes Kupferchlorid dem Sonnenlichte ausgesetzt, oder wenn das

Chlorid mit einer Auflösung von Zinnchlorür gemischt wird. Es wird mit brauner Farbe in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und Wasser schlägt es als eine weisse, schwere Masse daraus nieder. Diese braune Farbe gehört nicht diesem Salze an, sondern sie entsteht, nach Colin, von einer Portion Chlorid, welches durch die concentrirte Säure seines Krystallwassers beraubt wird. Setzt man die Digestion mit metallischem Kupfer in verschlossenen Gefässen fort, so erhält man eine klare, farblose Flüssigkeit. Das mit Wasser niedergeschlagene Salz kann nur im luftleeren Raume getrocknet werden, ohne Sauerstoff aufzunehmen. In der atmosphärischen Luft wird es oxydirt und in ein basisches Kupferchlorid verwandelt, wobei es eine grüne Farbe annimmt. Von kaustischem Ammoniak wird es zur farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Uebergiesst man das Salz mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wird das Kupfer zu Metall reducirt. — Es ist wahrscheinlich, dass man die Oxydulsalze des Kupfers am besten erhält, wenn man das Chlorür einer doppelten Zersetzung mit neutraen Silbersalzen unterwirft. Wenn man versucht, sie durch Oxydul direct zusammen zu setzen, so erhält man Oxydsalze und metallisches Kupfer.

2. *Kupferchlorid*, $Cu\,Cl$, wird erhalten, wenn Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es giebt eine grüne Auflösung, welche nach dem Abdampfen in kleinen, grünen Nadeln anschiesst, die sich in Alkohol leicht auflösen lassen. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, schmelzen sie, verlieren ihr Krystallwasser, und geben eine gelbbraune, pulverförmige Masse, die in der Luft ihre Farbe und ihr Wasser wieder annimmt. Bei einer noch höheren Temperatur wird das Salz zersetzt, es entweicht Chlor, und es bleibt das Chlorür zurück. Eine verdünnte Auflösung dieses Salzes kann als eine sympathetische Tinte angewandt werden. Die trockene, unsichtbare Schrift nimmt bei dem Erwärmen eine gelbe Farbe an; aber die Farbe verschwindet darauf nicht gänzlich, weil bei dem Erhitzen eine kleine Portion Säure verjagt wird, und ein basisches Salz sich bildet. Man erhält auch diese sympathetische Tinte, wenn gleiche Theile Kupfervitriol und Salmiak im Wasser aufgelöst werden. Eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol, worein man ein wenig Baumwolle gelegt

und nachher angezündet hat, brennt mit einer schönen, grünen Flamme.

Dreifach-basisches Kupferchlorid, $\dot{C}u\ddot{C}l + 3\dot{C}u + 4\dot{H}$, wird durch unvollständige Fällung des Chlorids mit kaustischem Alkali erhalten. Es bildet ein grünes, schleimiges Pulver, welches, getrocknet und gelinde erhitzt, sein Krystallwasser verliert und eine leberbraune Farbe annimmt. Man hat es in Chili als Mineral krystallisirt gefunden. Es dient zur Malerfarbe und wird dann auf die Art bereitet, dass zerschnittene Kupferbleche von Zeit zu Zeit entweder mit Chlorwasserstoffsäure, oder mit einer Auflösung von Salmiak benetzt werden, wobei das Kupfer durch die Einwirkung der Flüssigkeit mit Chlor verbunden wird. Wenn es sich mit einer hinreichenden Quantität Farbe bedeckt hat, wird diese abgespült und getrocknet. Man pflegt es *Braunschweiger Grün* zu nennen, und es eignet sich vorzüglich zum Oelmalen für solche Sachen, die der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden.

Chlorkalium und Chlorammonium bilden mit dem Kupferchlorid Doppelsalze, die in wasserfreiem Zustande braun sind, sich in Wasser auflösen, und daraus in wasserhaltigen, blauen Krystallen anschiessen.

Kupferchlorid-Ammoniak. Nach Faraday absorbirt das wasserfreie Chlorid rasch Ammoniakgas und schwillt zu einer blauen, pulverförmigen Masse auf, die in Wasser löslich ist. Beim Erhitzen giebt sie Salmiak, Ammoniak und Stickgas und lässt Chlorür zurück. Nach H. Rose nehmen 100 Th. Chlorid 73,7 Th. Ammoniak auf, $= \dot{C}u\ddot{C}l + 3\dot{N}H^3$.

Basische Doppelsalze von Kupferchlorid. Nach Becquerel's Beobachtungen können solche Salze ganz auf dieselbe Art, wie bereits beim Chlorblei angeführt wurde, hervorgebracht werden, wenn statt des salpetersauren Bleioxyds, salpetersaures Kupferoxyd genommen wird (Vergl. pag. 495). Sie bilden grüne Tetraëder, die in Wasser zu dreifach-basischem Kupferchlorid zerfallen, während das neutrale Chlorür ausgezogen wird.

Bromkupfer. 1. Das *Bromür*, $\ddot{C}u\ddot{B}r$, gleicht in allen Stücken dem Chlorür. Es wird von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgelöst; aber von Schwefelsäure wird es selbst nicht im Kochen aufgelöst. Es ist ohne Veränderung schmelzbar.

Berthemot, der es untersucht hat, giebt an, dass es beim Schmelzen in offner Luft grösstentheils verfliegt, und nur ein wenig Kupferoxyd zurücklässt.

2. *Kupferbromid*, Cu Br, gleicht dem Chlorid, selbst darin, dass es beim Schmelzen Brom und Bromür giebt.

Jodkupfer. 1. Das *Jodür*, Cu J, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Glühen gelb wird, und sich nicht merklich zersetzt, wenn man es bis zum anfangenden Glühen in Wasserstoffgas erhitzt. Setzt man ein inniges Gemenge von Kupferjodür mit Eisenoxyd, Manganoxyd oder Kupferoxyd einer starken Glühhitze aus, so entweicht Jod, indem sich das Kupfer in Oxydul verwandelt.

2. *Kupferjodid*, Cu J. Dieses Salz scheint nicht zu bestehen, wenigstens beruht seine Existenz auf sehr schwachen Verwandtschaften; denn vermischt man ein Kupferoxydsalz mit einem aufgelösten alkalischen Jodür, so scheidet sich Kupferjodür und freies Jod ab. In der Flüssigkeit bleibt indessen eine kleine Menge Kupferjodid; denn mischt man zu der Flüssigkeit, ehe man sie fällt, ein Eisenoxydulsalz, so nimmt die Flüssigkeit kein freies Jod auf, und wenn sich nichts mehr niederschlägt, so ist sie grün und giebt bei dem Digeriren mit sehr vertheiltem Kupfer eine neue Portion Jodür. Mit Kupferoxyd scheint das Kupferjodid ein grünes basisches Salz zu geben. Es ist unbekannt, ob das Jodid mit den alkalischen Jodüren Doppelsalze giebt; die Existenz dieser Salze ist indessen sehr wahrscheinlich.

Ammoniak-Kupferjodid entsteht, nach Berthemot, wenn zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd Jodkalium gemischt und der Niederschlag in warmen kaustischen Ammoniak gelöst wird. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in blauen Tetraëdern. In sehr wenigem Wasser kann es wieder aufgelöst werden; setzt man aber zu dieser Auflösung mehr Wasser, so schlägt sich grünes basisches Jodid nieder.

Fluorkupfer. 1. Das *Fluorür*, CuF, entsteht, wenn das Hydrat des Oxyduls mit Fluorwasserstoffsäure übergossen wird. Es wird augenblicklich roth, wie metallisches Kupfer, wird aber von der überschüssigen Säure nicht aufgelöst. Damit es sich nicht oxydire, muss es schnell mit Spiritus abgewaschen, ausgepresst und getrocknet werden. Bei dem Erhitzen

schmilzt es und sieht schwarz aus, wird aber bei dem Erkalten zinnoberroth. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, wird es zuerst gelb, desshalb, weil sich Fluorid bildet, indem sich die Hälfte des Kupfers zu Oxydulhydrat oxydirt, dessen gelbe Farbe vorherrscht; wenn sich das Oxydulhydrat weiter zu Oxyd oxydirt, so entsteht basisches Fluorid, und die Masse wird grün. Das Fluorür wird von Chlorwasserstoffsäure mit schwarzer Farbe aufgelöst. Es wird von Wasser mit weisser Farbe niedergeschlagen, wird aber rosenroth, wenn es sich ansammelt.

2. *Kupferfluorid*, CuF, ist hellblau und im Wasser schwer auflöslich. Wird kohlensaures Kupferoxyd zu Fluorwasserstoffsäure gesetzt, so löst sich das Oxyd mit Aufbrausen vollkommen auf. Setzt man noch mehr zu, so bildet sich ein schweres, niederfallendes Salzpulver. Die Flüssigkeit fährt fort, die Kohlensäure aus neu zugesetzten Portionen des kohlensauren Salzes auszutreiben, und es bildet sich ein unauflösliches Salz, welches mit Hülfe von Wärme sogar basisch wird. Dampft man die saure blaue Flüssigkeit ab, so erhält man eine unregelmässige, blaue Salzkruste, die auch durch langsameres Abdampfen keine regelmässigere Krystallform annimmt. Bei dem Abdampfen entweicht die freie Säure, die das Salz aufgelöst hielt. Das angeschossene Salz löst sich, mit einer geringeren Menge Wasser übergossen, ohne Zersetzung, aber langsam, auf; durch Verdünnung, oder durch Digestion wird es zersetzt, es bildet sich eine saure Auflösung, und ein basisches Salz bleibt unaufgelöst. Das krystallisirte Fluorid enthält 2 Atome Krystallwasser; sein Sauerstoff verhält sich zu der Sauerstoffmenge, welche zur Verwandlung des Kupfers in Oxyd erforderlich ist, wie 2:1. Das *basische Salz* ist grün, pulverförmig und im Wasser unauflöslich. Das Kupfer ist darin zwischen Sauerstoff und Fluor gleich vertheilt, und es enthält eine Quantität Wasser, dessen Sauerstoff die Hälfte von dem des Kupferoxyds beträgt. Die Verhältnisse dieser beiden sind denen von Kobalt und Nickel völlig ähnlich.

Kalium-Kupferfluorid, $KF + CuF$, schiesst in körnigen, blassgrünen, im Wasser leicht auflöslichen Krystallen an.

Aluminium-Kupferfluorid, $AlF^3 + CuF$, schiesst bei freiwilliger Abdampfung in blass blaugrünen, prismatischen Kry-

stallen an, die sich sehr langsam, aber vollkommen im Wasser auflösen. Ammoniak fällt daraus eine Verbindung von Kupferoxyd mit Thonerde, aus der Ammoniak das Kupferoxyd nicht auszuziehen vermag.

Bor-Kupferfluorid, $CuF + BF^3$, wird erhalten, wenn Borfluorbarium mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt, hierauf filtrirt und bei gelinder Wärme abgedampft wird. Das Salz schiesst erst nach dem Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz an, indem es zu einer nadelförmig krystallisirten Masse von hellblauer Farbe erstarrt, die an der Luft schnell feucht wird.

Kiesel-Fluorkupfer. 1. *Kieselkupferfluorür*, $3CuF + 2SiF^3$, ist ein kupferrothes, unauflösliches Pulver, welches, dem Ansehen und dem Verhalten an der Luft nach, dem kieselfreien Fluorür gleicht. 2. *Kieselkupferfluorid*, $3CuF + 2SiF^3$, ist im Wasser leicht auflöslich und schiesst bei dem Abdampfen in klaren, blauen Krystallen an, die entweder Rhomboëder oder sechsseitige Prismen bilden. Sie verwittern an der Luft und werden hellblau. Das angeschossene Salz enthält 21 At. Krystallwasser, dessen Sauerstoff 7mal so viel beträgt, als zur Verwandlung des Kupfers in Oxyd erforderlich wäre, und in dem verwitterten bleibt eine Quantität Wasser zurück, dessen Sauerstoff 5mal so viel beträgt oder 15 At.

Titan-Kupferfluorid wird durch Vermischung der beiden Salze erhalten. Es bildet blass blaugrüne, im Wasser leicht auflösliche Nadeln, die sich bei dem Wiederauflösen theilweise zersetzen.

Cyankupfer. 1. *Kupfercyanür*, $Cu\text{-}Cy$, bildet sich, wenn das Oxydulhydrat mit Cyanwasserstoffsäure übergossen wird. Es ist weiss und löst sich ohne Farbe in kaustischem Ammoniak auf.

Kalium-Kupfercyanür. Nach v. Ittner löst Cyankalium das Kupfercyanid zu einer hellgelben Flüssigkeit auf. Nach L. Gmelin's Beobachtung aber wird hierbei das Kupfercyanid in Cyanür verwandelt, indem Cyan theils frei, theils zersetzt wird. Bei dem Abdampfen der gesättigten Auflösung erhält man kleine, gelbe, durchsichtige Prismen von bitterem, metallischen Geschmack. Beim Erhitzen verliert dieses Salz ein wenig Wasser und wird weiss, nachher schmilzt es zu einem im Durchsehen blauen, in Reflection braunen Liquidum.

Es wird nicht bei Rothglühhitze zersetzt. Dieses Salz wird von den Alkalien weder zersetzt noch verändert, aber Säuren schlagen daraus das Kupfercyanür nieder, und die Säure löst dieses nachher mit Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure auf, wenn sie überschüssig zugesetzt war. Schwefelwasserstoff schlägt nur schwierig Schwefelkupfer daraus nieder. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit Metallauflösungen gemischt wird, so wird das Kalium mit dem aufgelösten Metalle vertauscht, und so entstehen Doppelcyanüre, in welchen das Kupfer immer das eine Metall ist. Der Niederschlag mit *Gold* ist grün und wird nachher gelbgrün. Mit *Silber* ist der Niederschlag schwarzbraun. Salpetersäure zieht daraus das Kupfer aus, wodurch die Farbe heller wird, bis diese endlich weiss wird, und nur Silbercyanür zurückbleibt. *Eisen* wird aus den Oxydulsalzen mit grüngelber Farbe niedergeschlagen. Aus Oxydsalzen schlägt sich nur ein Gemenge von Eisenoxyd mit Cyankupfer nieder. Der Niederschlag mit *Blei* hat eine hellgrüne Farbe; *Zink*, *Wismuth* und *Mangan* werden mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Säuren zersetzen alle diese Niederschläge, lösen sie auf und entwickeln Cyanwasserstoffsäure; die Verbindung mit Eisen giebt Eisencyanür, welches in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Aus den *Zinn*salzen (sowohl aus den Oxyd- als den Oxydulsalzen) wird nur ein Gemenge von Zinnoxyd mit Cyankupfer niedergeschlagen. Das relative Verhältniss zwischen dem Kupfer und den anderen Metallen in diesen Doppelcyanüren ist noch nicht richtig ausgemittelt.

Nach L. Gmelin giebt es noch ein zweites Kaliumkupfercyanür, welches weiss ist. Es entsteht, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Cyankalium gefällt und der Niederschlag so lange ausgewaschen wird, bis er durch Oxydation zeisiggrün geworden ist. Man löst ihn alsdann in Cyankalium auf und lässt die Auflösung freiwillig verdunsten. Man erhält dann farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Prismen, die kein Wasser enthalten, schwach verknistern und leicht schmelzbar sind. Das geschmolzene Salz sieht wie das vorhergehende aus. Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung zwischen diesen beiden Salzen ist noch nicht bekannt.

2. *Kupfercyanid*, Cu Cy. Es entsteht, wenn das Hydrat des Oxyds mit Cyanwasserstoffsäure übergossen wird. Auch

kohlensaures Kupferoxyd wird von der Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Die Verbindung ist ein fast hochgelbes Pulver, das unauflöslich im Wasser, aber auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist, woraus es wieder durch Wasser niedergeschlagen wird. Vermischt man salpetersaures Kupferoxyd mit Cyanammonium, so entsteht, unter Entwickelung von Cyangas, ein lebhaft gelbgrüner Niederschlag, der bei dem behutsamen Trocknen diese Farbe behält. Wird er im frisch gefällten Zustande mit Wasser gekocht, so wird er isabellgelb.

Kupfer-Eisencyanür, $2Cu\dot{C}y + Fe\dot{C}y$, wird durch Kaliumeisencyanür, als ein schönes, braunes Pulver niedergeschlagen, welches als Malerfarbe dienen kann. In Säuren löst es sich nicht auf, und nur zum Theil in Ammoniak; von kaustischem Kali wird es zersetzt. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält es eine weisse Farbe, die durch Verdünnung mit Wasser wieder braun wird. Kaliumeisencyanür ist ein so empfindliches Reagens für Kupfersalze, dass man 1 Th. Kupfer, in 60,000 Th. einer Flüssigkeit aufgelöst, noch deutlich dadurch erkennen kann.

Kupfereisencyanür mit Kaliumeisencyanür ($2K\dot{C}y + Fe\dot{C}y) + (2Cu\dot{C}y + Fe\dot{C}y$). Dieses Salz ist von Mosander beschrieben und analysirt worden. Es entsteht, wenn eine Lösung eines Kupferoxydsalzes in kleinen Antheilen und unter Umrühren zu einer Lösung von Kaliumeisencyanür gemischt wird. Es bildet sich dabei ein brauner Niederschlag, der nach einigen Augenblicken roth wird. Er ist im Wasser unlöslich. Kochendes Wasser zieht daraus eine kleine Menge Kaliumeisencyanür und eine Spur unzersetztes Salz aus. Es besteht aus 20,56 Proc. Kalium, 18,47 Kupfer, 16,14 Eisen, 44,96 Cyan, ohne Wasser. Es ist stets in dem Kupfereisencyanür, welches mit dem Kaliumsalz gefällt wird, eingemengt enthalten. Mosander fand darin bis zu 5 Procent Kalium.

Schwefelcyankupfer. 1. Das *Sulfocyanür*, $\dot{C}u\dot{C}y$, bildet sich als eine unauflösliche Masse, wenn das Oxydulhydrat mit Schwefelcyankalium digerirt wird, während man eine andere Säure in kleinen Antheilen zusetzt, jedoch so, dass kein Ueberschuss davon hinzukommt. Die Verbindung ist weiss, unauflöslich im Wasser und in Säuren, selbst kochende Chlorwasserstoffsäure wirkt wenig darauf. Sie ist sehr brennbar. Kaustisches Alkali scheidet daraus wieder Oxydulhydrat ab.

2. *Kupfersulfocyanid*, $\dot{Cu}\,\ddot{\dot{C}}y$, ist mit grüner Farbe im Wasser auflöslich. Es wird von einer grossen Menge desoxydirender Materien zersetzt, welche das Sulfocyanür ausfällen, während sich dabei freie Schwefelcyanwasserstoffsäure in der Flüssigkeit bildet, z. B. von Kupfer-, Eisen- und Zinn-Oxydulsalzen, von schwefliger Säure und ihren Salzen.

B. Sauerstoffsalze von Kupfer.

1. Kupferoxydulsalze.

Schwefelsaures Kupferoxydul, $\dot{C}u\ddot{S}$. Wenn Kupfer in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, so bleibt ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück, welches, mit Wasser gewaschen und schnell getrocknet, unter Entwickelung von Stickoxydgas von Salpetersäure aufgelöst wird und schwefelsaures Kupferoxydul zu sein scheint.

Schwefligsaures Kupferoxydul, $\dot{C}u\ddot{S}$. Uebergiesst man Kupferoxydul mit schwefliger Säure, so entsteht schwefelsaures Kupferoxyd, welches in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und schwefligsaures Kupferoxydul, welches als ein schön rothes, krystallinisches Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man erhält es auch, wenn schwefligsaures Kali oder Natron in der Siedhitze mit schwefelsaurem Kupferoxyd niedergeschlagen wird. Durch langes Kochen im Wasser kann die Säure völlig ausgezogen werden.

Schwefligsaures Kali-Kupferoxydul, $2\dot{K}\ddot{S} + \dot{C}u\ddot{S}$, bildet ein Doppelsalz, welches sich als ein gelbes Pulver niederschlägt, wenn nicht zu verdünnte Auflösungen von schwefligsaurem Kali und salpetersaurem Kupferoxyd gemischt werden. Dieses Salz wird durch langes Waschen zersetzt, und dieses geschieht sehr schnell durch Kochen. Es wird schwefligsaures Kali vom Wasser aufgelöst und das Kupfersalz bleibt mit rother Farbe unaufgelöst zurück, daher schlägt sich letzteres aus einer warmen Auflösung allein nieder. Seine Bildung hängt davon ab, dass ein Theil der schwefligen Säure sich auf Kosten des Kupferoxyds zu Schwefelsäure oxydirt. Das Kali enthält darin, nach Chevreul's Analyse, doppelt so viel Sauerstoff als das Kupferoxydul.

Unterschwefligsaures Kupferoxydul, $\dot{C}u\ddot{S}$, wird, nach Herschel, erhalten, wenn ein auflösliches unterschweflig-

saures Salz mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt wird. Das Salz ist im Wasser auflöslich, farblos, von süssem Geschmack, dessen Nachgeschmack dem des Lakritzensaftes gleicht, wird nicht von Ammoniak niedergeschlagen und nimmt davon keine Farbe an, wenn die Luft nicht zugelassen wird, wodurch es schnell in's Blaue übergeht.

Kohlensaures Kupferoxydul, $\dot{C}u\ddot{C}$, wird, nach **Colin**, erhalten, wenn eine Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von kohlensaurem Natron eingetröpfelt wird. Man erhält einen gelben Niederschlag, den man im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. In der Luft oxydirt es sich allmählig zu basischem kohlensauren Kupferoxyd, aber in verschlossenen Gefässen kann es aufbewahrt werden.

Essigsaures Kupferoxydul, $\dot{C}u\bar{A}$, erhält man bei der Destillation von essigsaurem Kupferoxyd, wobei es sich als eine weisse, voluminöse, schneeähnliche Masse sublimirt. An der Luft wird es schnell zersetzt und nimmt eine grüne Farbe an. Es ist auch dem Grünspan oder dem im Handel vorkommenden basischen, essigsauren Kupferoxyd zuweilen beigemengt, und ist die Ursache des rothen Rückstandes von Kupferoxydul, welcher nicht selten gebildet wird, wenn man Grünspan in destillirtem Essig auflöst, weil dieses Salz bei der Digestion seine Säure dem im basischen Salze befindlichen Kupferoxyd abgiebt, aus der Ursache, weil das Oxyd eine stärkere Base ist, als das Oxydul.

Selenigsaures Kupferoxydul, $\dot{C}u\breve{S}e$, ist weiss; man erhält es, wenn das Hydrat des Oxyduls mit der Säure übergossen wird. Es ist unauflöslich.

2. Kupferoxydsalze.

Schwefelsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\ddot{S}$. Es wird gebildet, wenn Kupfer durch Kochen in Schwefelsäure aufgelöst wird, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist. Die Säure wird zersetzt und es entwickelt sich schwefligsaures Gas. Das Salz schiesst, nachdem es im Wasser aufgelöst und abgedampft worden ist, in saphirblauen Krystallen an. Diese Krystalle verändern sich wenig in der Luft und lösen sich in 4 Theilen kaltem und 2 Th. kochendem Wasser auf.

Dieses

Dieses Salz enthält 36 Proc. oder 5 Atome Wasser. An einem lauwarmen Orte verwittert es und verliert $\frac{2}{5}$ von diesem Wasser, während es unklar und hellblau wird. Bei + 40° und darüber verliert es allmählig seinen ganzen Wassergehalt, wird weiss und zerfällt bei der geringsten Berührung. In stärkerer Hitze schmilzt es zuerst, und verwandelt sich darauf in eine weisse Salzmasse. Im Feuer kann die Schwefelsäure ausgejagt werden, wenn die Hitze lange fortgesetzt wird. Man kennt kein saures Salz von Schwefelsäure und Kupferoxyd, obgleich mehrere Chemiker das neutrale für ein solches ansehen.

Das schwefelsaure Kupferoxyd wird, wegen seiner vielfachen Anwendung zur Darstellung von Farben und in der Färbekunst, fabrikmässig bereitet und ist im Handel unter dem Namen *blauer* oder *Kupfer-Vitriol*, *cyprischer Vitriol* etc. bekannt. Dieser käufliche Vitriol ist oft durch Zink und immer durch Eisen verunreinigt. Er wird auf verschiedene Art gewonnen, theils durch Rösten und Auslaugen von schwefelkupferhaltigen Kupfererzen, oder durch Rösten des beim Kupferschmelzen erhaltenen Schwefelkupfers (des Kupfersteins), oder als Nebenproduct bei der Silberscheidung (Vergl. B. III. p. 277). Am gewöhnlichsten aber fabricirt man ihn durch folgendes Verfahren: Alte Kupferbleche werden in einem Flammofen bis zum Glühen erhitzt, alsdann alle Luftzüge abgeschlossen, und nun eine gewisse Quantität Schwefel darauf gegeben. Sobald das Kupfer sich mit dem Schwefel verbunden hat, werden die Züge wieder geöffnet und die Masse bis zum Glühen erhitzt, wonach der Ofen unvollständig geschlossen wird und die Masse, bis sie mit dem Ofen erkaltet ist, liegen bleibt. Hierbei oxydiren sich der Schwefel und das Kupfer gemeinschaftlich bei einer Temperatur, welche die Schwefelsäure nicht austreibt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Das Unaufgelöste wird auf's Neue mit Schwefel behandelt und wie vorher geröstet, wonach es mit demselben Wasser ausgelaugt wird; und hiermit fährt man fort, bis die Flüssigkeit concentrirt genug ist, wonach man sie in bleiernen Gefässen zur Krystallisation abdampft. Die unklare, warme Flüssigkeit wird in einen aus Holz ohne eiserne Nägel oder sonstiges Eisenwerk zusammengeschlagenen Behälter gegossen, um darin bei dem Erkalten klar zu werden, worauf die klare blaue Flüssigkeit in andere Behälter zum Krystalli-

siren abgezapft wird. Die warme Flüssigkeit enthält dabei, nach Bischof's Versuchen, eine kleine Portion schwefelsaures Kupferoxydul, theils aufgelöst, theils aufgeschlämmt. Dieses verwandelt sich nach und nach in Oxydsalz, unter Absetzung von metallischem Kupfer, welches gewöhnlich eine Vegetation bildet, die von dem Ende einer der Holzdauben ausgeht, woraus der Behälter zusammengesetzt ist, worauf das Kupfer durch eine elektrische Wirkung fortfährt, sich auch hier abzusetzen, so dass sich bisweilen, wenn sie nicht zeitig genug weggenommen werden, grosse und zusammenhängende Massen bilden. Ein eisenhaltiger Vitriol kann durch gelindes Brennen in einem Calcinirofen, wobei er mit einem kupfernen Haken umgerührt wird, verbessert werden. Das Eisen wird dann zu Oxyd und verliert seine Säure, worauf das gebrannte Vitriolpulver in Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Das Eisenoxyd bleibt dann meistens unaufgelöst zurück. Wenn dieses Salz sehr eisenhaltig ist, so benutzt man es zur Gewinnung von Kupfer, indem man dieses durch Einlegen von Eisen abscheidet. So macht man es z. B. mit dem kupferhaltigen Grubenwasser zu Fahlun, welches über altes Eisen geleitet wird, bis der Kupfergehalt ausgefällt ist, welcher sich am Eisen absetzt und *Cementkupfer* genannt wird.

Zweifach-basisches schwefelsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^3\ddot{S}$ ($= \dot{Cu}\ddot{S} + 2\dot{Cu}$). Es entsteht, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat digerirt. Es ist ein grünes Pulver, und enthält 3 Atome Wasser; Säure, Base und Wasser enthalten also gleiche Mengen Sauerstoff. Der Niederschlag, den Kali in der Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hervorbringt, gleicht dem Ansehen nach jenem Salz, ist aber in der Zusammensetzung davon verschieden. Brunner fand es aus 4 Atomen Schwefelsäure, 15 Atomen Kupferoxyd und 12 Atomen Wasser zusammengesetzt. So wenig wahrscheinlich auch eine solche Zusammensetzung ist, so habe ich doch, bei Wiederholung von Brunner's Versuch, gefunden, dass 1 Atom Schwefelsäure mehr als 3 und weniger als 4 Atome Kupferoxyd aufgenommen hat, und eben so fiel der Wassergehalt zwischen 3 und 4 At. auf 1 At. Säure aus; diess blieb sich gleich, das Salz mochte mit Kali

oder mit Ammoniak gefällt sein. Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass dieser Niederschlag ein Gemenge von zweien Verbindungen ist; welche aber diese sind, ist unbekannt.

Schwefelsaures Kali-Kupferoxyd, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{C}u\ddot{S}$. Es bildet grosse, regelmässige, blaue Krystalle, die 24,42 Proc. oder 6 Atome Wasser enthalten. Erhitzt man es, so verliert es sein Wasser, schmilzt dann und krystallisirt beim Erstarren; aber im Moment des Erstarrens verwandelt es sich wie unter Aufkochen in ein feines Pulver. Diese sonderbare Erscheinung wiederholt sich beim jedesmaligen Schmelzen. Erhitzt man eine Auflösung dieses Salzes über $+ 60^0$, so trübt sie sich, und setzt ein basisches Doppelsalz ab, welches, nach Brunner's Analyse, aus 1 Atom neutralem schwefelsauren Kali, 3 Atomen neutralem schwefelsauren Kupferoxyd, 1 Atom Kupferoxyd und 4 At. Wasser besteht, und dessen Zusammensetzung durch 1 Atom Kupferoxydhydrat und 1 Atom Doppelsalz mit 3 Atomen Wasser zu repräsentiren sein möchte, $= \dot{C}u\dot{H} + (\dot{K}\ddot{S} + 3\dot{C}u\ddot{S} + 3\dot{H})$. Wird dieses Salz mit Wasser gekocht, so bleibt das vorher beschriebene anomale basische Kupfersalz zurück, und die Flüssigkeit enthält neutrales Doppelsalz aufgelöst. Es ist möglich, dass die Existenz dieses Salzes den Schlüssel zur Erklärung der Bildung des anomalen Salzes enthält; denn wenn sich anfangs dieses Salz dem Niederschlag aus dem schwefelsauren Kupferoxyd beimengt, und nachher, wenn mehr Alkali hinzukommt, zersetzt, so muss das Atom Kupferoxydhydrat, welches es im Ueberschuss enthält, stets einen unregelmässig hinzugekommenen Ueberschuss an Basis bilden.

Schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd, $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{C}u\ddot{S}$, ist ein leicht auflösliches Doppelsalz, welches in blauen Krystallen anschiesst. Es enthält 34,45 Procent oder 8 Atome Wasser. Wird schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung mit Alkohol vermischt oder Alkohol auf ihre Oberfläche gegossen, so bildet sich im ersteren Falle ein dunkelblauer krystallinischer Niederschlag, im letzteren Falle grössere tiefblaue prismatische Krystalle, welche *basisches schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd* sind. In der Luft wird es nach und nach zersetzt, stösst Ammo-

niak aus, wird hellblau und endlich grün. Destillirt, wird es zerlegt, giebt Ammoniak, schwefligsaures Ammoniak, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul in der Retorte zurück. Es löst sich leicht im Wasser auf, aber die Auflösung wird durch starke Verdünnung zersetzt, wobei sich basisches schwefelsaures Kupferoxyd niederschlägt und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dieses Salz wird als Arzneimittel angewendet, und wird in den Officinen *Cuprum ammoniacale* genannt. Es besteht aus 32,58 Theilen Schwefelsäure, 32,22 Th. Kupferoxyd, 27,89 Th. Ammoniak und 7,31 Th. Wasser. Die Säure und das Kupferoxyd sind folglich darin in demselben Verhältniss, wie im neutralen schwefelsauren Oxydsalze, und das Ammoniak in dem Verhältniss, dass es 2mal so viel Säure als das Oxyd sättigt. Seine Zusammensetzung kann durch $\dot{Cu}\ddot{S}^3 + \dot{N}H^3 + \dot{H}$ ausgedrückt werden. Nach H. Rose absorbirt 1 Atom wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd 5 einfache Atome Ammoniak.

Schwefelsaures Kobalt-Kupferoxyd, $2\dot{Co}\ddot{S} + \dot{Cu}\ddot{S}$. Dieses Doppelsalz entsteht, nach Liebig, wenn man die beiden einfachen Salze zusammen auflöst und zur Krystallisation verdunstet. Das Doppelsalz hat dieselbe Form und enthält dieselbe Proportion Wasser wie das einfache Kobaltsalz. Der Sauerstoff des Kobaltoxyds darin verhält sich zu dem des Kupferoxyds wie 2 : 1.

Unterschwefelsaures Kupferoxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Cu}\ddot{S}$, wird, nach Heeren, durch Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit unterschwefelsaurer Baryterde erhalten. Es krystallisirt in kleinen Prismen, ist im Wasser leicht auflöslich, im Alkohol unauflöslich, effloreseirt schwach in trockner Luft, und decrepitirt bei dem Erhitzen sehr stark. Die Krystalle enthalten 24,47 Procent oder 4 Atome Wasser. 2. *Basisches* wird als ein bläulich grüner Niederschlag erhalten, wenn man die Auflösung des neutralen Salzes mit einer geringen Menge Ammoniak versetzt. Es ist im Wasser schwer auflöslich, und färbt den Veilchensyrup grün. Bei dem Erhitzen wird es ochergelb. Es enthält gegen 13 Procent Wasser.

Basisches unterschwefelsaures Ammoniak - Kupferoxyd wird durch Uebersättigung des einfachen Salzes mit Ammo-

niak erhalten. Aus der dunkelblauen Auflösung setzt sich das Doppelsalz in kleinen Krystallen mit derselben Farbe ab. Es ist im Wasser ziemlich schwer auflöslich und verändert sich nicht an der Luft.

Schwefligsaures und *unterschwefligsaures Kupferoxyd* existiren nicht.

Salpetersaures Kupferoxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{Cu}\ddot{\dot{N}}$. Es bildet eine schön blaue Auflösung, die abgedampft krystallisirt. Die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, und werden von Alkohol leicht aufgelöst. Das Salz verpufft sowohl auf glühenden Kohlen, als wenn es mit ein wenig Phosphor zusammengeschlagen wird. In Stanniol fest eingewickelt, und an einen lauwarmen Ort gelegt, oxydirt sich das Zinn mit einer solchen Heftigkeit, dass die Masse nicht selten an gewissen Punkten zu glühen anfängt. Wird ein Papier in eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol eingetaucht, so entzündet es sich bei einer Temperatur, die das Zinn nicht würde schmelzen können.

2. *Zweifach-basisches*, $\dot{Cu}^3\ddot{\dot{N}}$, wird erhalten, theils wenn die Salpetersäure durch eine sehr mässige Hitze aus dem neutralen Salze verjagt wird, theils wenn man dieses mit einem kaustischen Alkali mischt, welches nicht im Ueberschuss zugesetzt werden darf. Es ist unauflöslich und hellgrün von Farbe. Dieses Salz erhält man ebenfalls, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit metallischem Kupfer kocht. Es enthält 5 Proc. oder 1 Atom Wasser.

Salpetersaures Ammoniak-Kupferoxyd, $\dot{N}H^4\ddot{\dot{N}} + \dot{Cu}\ddot{\dot{N}}$, bildet ein in Wasser sehr leicht auflösliches krystallisirendes Salz. Wird seine Auflösung zu weit abgedampft, so verbrennt es mit Knall und zerschlägt das Gefäss, selbst wenn es mit andern Salzen gemengt ist. Ein basisches Doppelsalz wird erhalten, wenn man unter einer Glasglocke in zwei offenen Gläsern eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd und concentrirtes kaustisches Ammoniak neben einander stellt. Aus der Kupferauflösung setzt sich nach einigen Stunden das basische Salz in Gestalt eines krystallinischen Pulvers ab, das, auf Papier genommen und getrocknet, blau mit einem Stich in's Purpurrothe, ähnlich geriebenem Indigo, erscheint. Durch Auflösung bis zur völligen Sättigung in war-

men Wasser schiesst es bei dem Erkalten an. Dieses Salz wird im Feuer mit einer zischenden Detonation, ähnlich dem Abbrennen von Pulver, aber ohne Knall, zersetzt.

Salpetrigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{\dot{N}}$, ist noch wenig untersucht. Man erhält es, wenn salpetrigsaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt wird. Seine Auflösung ist grün, und es wird in der Luft zerlegt, besonders wenn man es erwärmt, und giebt ein salpetersaures Salz.

Phosphorsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^2\ddot{\dot{P}}$, wird durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem auflöslichen phosphorsauren Salze erhalten. Es ist ein grünes, unauflösliches Pulver, welches geglüht sein Krystallwasser verliert und braun wird. Es löst sich in einem Ueberschuss von Phosphorsäure auf, und das saure Salz trocknet zu einer grünen gummiähnlichen Masse ein. In der Natur kommt *basisches phosphorsaures Kupferoxyd*, $\dot{Cu}^5\ddot{\dot{P}} + 5\dot{H}$ und $\dot{Cu}^4\ddot{\dot{P}} + 2\dot{H}$, als grüne Mineralien vor, deren Oberfläche mit der Zeit, durch Verlust des Krystallwassers, eine schwarze Farbe annimmt.

Basisches phosphorsaures Uranoxyd-Kupferoxyd kommt im Mineralreiche in grünen, glimmerartigen, tafelförmigen Krystallen vor. Es ist von den älteren Mineralogen *Chalkolith* genannt worden. Es enthält Krystallwasser und wird bei gelindem Glühen nicht zersetzt. In strengerer Hitze geht das Uranoxyd in Oxydul über. Das Uranoxyd enthält 2- und das Krystallwasser 8mal den Sauerstoff des Kupferoxyds. Seine Zusammensetzung kann durch $\dot{Cu}^3\ddot{\dot{P}} + 2\ddot{\dot{U}}\ddot{\dot{P}} + 24\dot{H}$ ausgedrückt werden. Die neueren Mineralogen haben es zu dem Uranit (S. 548) gerechnet, dem es in allen seinen äusseren Verhältnissen, ausser der Farbe, vollkommen ähnlich ist.

Phosphorigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^2\ddot{P}$, schlägt sich als ein schön blaues Pulver nieder. Beim Erhitzen giebt es Wasser, dann Wasserstoffgas und lässt zuletzt eine braune geschmolzene Masse zurück, die saures phosphorsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer enthält.

Unterphosphorigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\dot{P}$, ist mit blauer Farbe in Wasser löslich. Wenn man seine Auflösung er-

hitzt, oder im luftleeren Raume concentrirt, oder auch nur lange Zeit für sich stehen lässt, so schlägt sich das Kupfer in metallischem Zustand daraus nieder. Dieses Salz ist also nur in verdünnter Auflösung darstellbar, und man erhält sie durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in verdünnter unterphosphoriger Säure.

Ueberchlorsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\dddot{\dddot{C}}l$, bildet bei dem Verdunsten in der Wärme grosse, regelmässige, blaue Krystalle, die an der Luft zerfliessen.

Chlorsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{\dddot{C}}l$, soll man, nach Chenevix, erhalten, wenn Chlor durch ein Gemenge von Kupferoxydhydrat und Wasser geleitet wird. Es ist mit grüner Farbe im Wasser auflöslich. Die Auflösung krystallisirt nur schwierig in grünen zerfliessenden Krystallen. Wird ein Papier darein getaucht und getrocknet, so entzündet es sich bei einer wenig erhöheten Temperatur und brennt mit einer grünen Flamme.

Jodsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{\dddot{I}}$, ist ein weisser Niederschlag.

Kohlensaures Kupferoxyd. Einfach basisches, $\dot{Cu}^2\ddot{C}$, erhält man, wenn Kupferoxyd mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen wird. In der Kälte gefällt, giebt es ein voluminöses, bläuliches Pulver, welches sich in der Wärme sammelt, einen schwereren Niederschlag bildet und grün wird. Das Salz scheint dabei eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden, wenigstens in Ansehung des Wassergehalts; denn das voluminöse Salz, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Behutsamkeit getrocknet, giebt nach dem Glühen einen geringeren Oxydgehalt, obgleich ein grosser Theil davon während des Waschens grün und schwer wird. Das auf diese Art erhaltene kohlensaure Kupferoxyd ist immer ein basisches Salz, worin die Säure und die Base eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten. Man bedient sich desselben als Malerfarbe unter dem Namen *Mineralgrün;* diese wird durch Waschen mit siedendheissem Wasser besonders schön. Wird sie dagegen lange mit Wasser gekocht, so nimmt sie eine schwarze oder dunkelbraune Farbe an und verliert ihr Wasser, aber nicht ihre Kohlensäure. Das wasserhaltige Salz kommt in der Natur vor, und ist unter dem Namen *Malachit* bekannt; es bildet ein hartes Mineral,

welches zu Zierrathen, zu Tischplatten u. dergl. verarbeitet werden kann. Auch die wasserfreie schwarze Verbindung ist in der Natur gefunden worden. Man hat neutrales kohlensaures Kupferoxyd nicht hervorbringen können, d. i. kein solches Salz, worin die Kohlensäure 2mal so viel Sauerstoff als die Base enthält; aber in der Natur kommt diese Verbindung vor, und hat den Namen *Kupferlasur* erhalten. Sie bildet Krystalle von einer schönen dunkelblauen Farbe und giebt ein schönes himmelblaues Pulver, welches unter dem Namen Mineralblau (*Cendres bleues*) als Farbe dient. Dieses Mineral besteht aus kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat zu einer Art von Doppelsalz verbunden, welches der Zusammensetzung nach mit *Magnesia alba* analog ist, und die Basis ist darin zwischen die Kohlensäure und das Wasser so vertheilt, dass die erstere doppelt so viel Kupferoxyd, als das letztere aufnimmt; seine Zusammensetzung kann durch $\dot{C}u\ddot{H} + 2\dot{C}u\ddot{C}$ ausgedrückt werden. Die Goldscheider in London, die durch Ausfällung des Silbers mit Kupfer viel salpetersaures Kupferoxyd erhalten, sollen eine Methode, diese Verbindung nachzumachen, gefunden haben, aber sie halten die Bereitung derselben geheim. Pelletier der Aeltere gab dazu folgende Vorschrift an: Man mischt neutrales, salpetersaures Kupferoxyd mit Kalkmilch, die in kleinen Portionen zugesetzt wird, bis alles gehörig niedergeschlagen ist. Der Niederschlag ist das basische Salz und ist grün. Man wäscht diesen gut aus und wenn er halb trocken ist, mischt man ihn mit 8 bis 10 Proc. Kalkhydrat, wobei er eine schöne blaue Farbe erhält. Man trocknet ihn darauf bei einer gelinden Wärme. Dieses Präparat ist jedoch nur Kupferoxydhydrat mit Kalkhydrat gemischt, welches letztere mit der Zeit kohlensauer wird, und ist ausserdem als Farbe weit schlechter und blässer.

Kohlensaures Kali-Kupferoxyd, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{C}u\ddot{C}$, wird durch Auflösung von kohlensaurem Kupferoxyd in zweifach kohlensaurem Kali, mit Hülfe von gelinder Wärme, erhalten. Bei dem freiwilligen Verdampfen schiesst das Salz in blauen Krystallen an. — Mit *Natron* und *Ammoniak* bilden sich ebenfalls ähnliche Doppelsalze.

Oxalsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\ddot{\mathrm{C}}$, ist unauflöslich, pulverförmig und hellblau, wird durch einen Ueberschuss von Oxalsäure

aufgelöst, und schiesst dann nach dem Abdampfen in grünen Krystallen an.

Oxalsaures Kali - Kupferoxyd, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{C}u\ddot{C}$, bildet ein auflösliches Doppelsalz, welches man erhält, wenn eine Auflösung des zweifach oxalsauren Salzes mit Kupferoxyd digerirt wird; es schiesst in blauen Krystallen an. Man kann dieses Salz auf zweierlei Weise krystallisirt erhalten; theils in Nadeln oder kurzen Prismen, theils in dicken Tafeln. Das erstere dieser Salze fatiscirt; das letztere wird aber in der Luft nicht verändert. In beiden ist das Verhältniss der Säure zu den Basen dasselbe, aber das nadelförmige enthält gerade doppelt so viel Krystallwasser als das tafelförmige, und es verwandelt sich in letzteres dadurch, dass es im Verwittern gerade die Hälfte seines Gehalts von Krystallwasser verliert. Das tafelförmige Salz besteht aus 40,5 Th. Oxalsäure, 27 Th. Kali, 22,5 Th. Kupferoxyd und 10 Th. Wasser; und das nadelförmige aus 36,46 Th. Oxalsäure, 25,04 Th. Kali, 20,5 Th. Kupferoxyd und 18 Th. Wasser, wovon es im Verwittern 9 Th. verliert. Die ganze Wassermenge beträgt 4 Atome, und folglich die nach dem Verwittern zurückbleibende 2 Atome.

Oxalsaures Natron - Kupferoxyd, $\dot{N}a\ddot{C} + \dot{C}u\ddot{C}$, giebt, nach Vogel, ein Doppelsalz, welches erhalten wird, wenn eine concentrirte warme Auflösung von oxalsaurem Natron zu einer warmen, concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt wird. Das schwer auflösliche Salz wird anfangs niedergeschlagen, aber es löst sich nachher auf und schiesst während des Erkaltens oder bei dem Abdampfen in kleinen, dunkelblauen, vierseitigen Prismen an. In der Luft werden sie nicht verändert, aber im Sonnenlicht nehmen sie erst eine grüne, und endlich eine schwarze Farbe an. Das Salz besteht aus Oxalsäure 46,48, Natron 19,02, Kupferoxyd 23,5 und Wasser 11,00.

Oxalsaures Ammoniak - Kupferoxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{N}H^4\ddot{C} + \dot{C}u\ddot{C}$. Man erhält es, wenn oxalsaures Kupferoxyd mit Wasser und oxalsaurem Ammoniak digerirt wird. Es löst sich auf und die Flüssigkeit giebt abgedampft kleine blaue Krystalle. Diese Krystalle werden nicht mehr vom Wasser aufgelöst. Sie geben, gelinde erhitzt, Wasser und

Ammoniak, und verpuffen, wenn sie schnell erhitzt werden. Die Basen sättigen gleiche Menge Oxalsäure, und das Wasser enthält 3mal so viel Sauerstoff als das Kupferoxyd, beträgt also 3 Atome. 2. Das *erste basische Salz* wird erhalten, wenn oxalsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung dem freiwilligen Abdampfen überlassen wird. Es schiesst dabei in platten Prismen von dunkelblauer Farbe an. In der Luft verlieren die Krystalle 18 Procent ihres Gewichts. Die Säure ist in diesem Salze zwischen die Basen ungleich vertheilt. Das Ammoniaksalz ist hier halbbasisches und nimmt doppelt so viel Säure auf als das Kupferoxyd, welches zweifach basisches oxalsaures ist. Der Sauerstoffgehalt des Krystallwassers ist dem des Kupferoxyds gleich. 3. Das *zweite basische Salz* erhält man, wenn oxalsaures Kupferoxyd mit einer gesättigten Auflösung desselben Salzes in kaustischem Ammoniak macerirt wird. Es wird dabei in ein blaues Pulver verwandelt, welches sich in der Luft nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur entweicht Ammoniak, und das Salz verbrennt. In diesem Salze sind beide Basen als halbbasische oxalsaure Salze, aber das Kupferoxyd nimmt $\frac{2}{3}$ von der Säure auf. Es enthält kein Krystallwasser. Diese Salze sind von Vogel in Bayreuth untersucht worden.

Borsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{B}^2$, mit Borax niedergeschlagen, ist ein bleichgrünes, unauflösliches Pulver, welches im Waschen zum Theil zersetzt wird, in Säuren auflöslich ist, und im Feuer zu einem grünen, undurchsichtigen Glase schmilzt.

Kieselsaures Kupferoxyd wird künstlich hervorgebracht, wenn Kupfersalze mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali gefällt werden. In der Natur kommt diese Verbindung selten vor. Man nennt sie *Dioptas;* derselbe krystallisirt in durchsichtigen, sechsseitigen Prismen von schön grüner Farbe, und enthält Krystallwasser. Seine Zusammensetzung kann, nach einer Analyse von Hess, durch $\dot{Cu}^3\ddot{Si}^2 + 3\dot{H}$ ausgedrückt werden. Er ist bis jetzt nur in dem Kirghisen-Lande gefunden worden. Eine andere, ebenfalls grüne, nur blassere, und nicht krystallisirte Verbindung, die sehr allgemein in den Sibirischen Kupfergruben vorkommt, und *Kieselmalachit* genannt wird, besteht aus demselben kiesel-

sauren Salz, enthält aber 6 Atome Wasser; und ein drittes, ebenfalls nicht krystallisirtes Mineral, welches bei Somerville in den vereinigten Staaten vorkommt, enthält, nach Berthier's Analyse, dasselbe Salz mit 12 Atomen Wasser verbunden.

Essigsaures Kupferoxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{C}u\bar{A}$. Man erhält es, wenn das Oxyd in Essigsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Es schiesst in schönen, dunkelgrünen Krystallen an, welche in der Luft an der Oberfläche verwittern. Sie brauchen zur völligen Auflösung 5 Theile kochendheisses Wasser, und werden auch etwas in Alkohol aufgelöst. Wird dieses Salz in offener Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einer schönen und intensiven grünen Flamme. Man bedient sich dieser Verbindung, der schönen Farbe wegen, zum Malen; es kommt im Handel unter dem wenig passenden Namen *destillirter Grünspan* vor. In der Destillation wird es zersetzt, giebt erst sein Krystallwasser, dann Essigsäure ab, und es bleibt ein Gemenge von Kohle, Metall und Oxydul in der Retorte zurück. Man erhält aus 16 Unzen Salz, 3 Unzen Wasser, $6\frac{1}{2}$ Unzen Säure, die durch Umdestilliren zu $5\frac{1}{2}$ Unzen vermindert wird, 1 Unze entweicht als Gas und in der Retorte bleiben $5\frac{3}{4}$ Unzen zurück. Dieses Salz enthält 9 Proc. oder 1 Atom Wasser. Durch langsames Einwirken unter dem Zutritt der Luft löst die Essigsäure metallisches Kupfer auf; daher versieht man unsere Kochgefässe mit einem Ueberzug von Zinn. Während des Kochens löst der Essig nichts vom Kupfer auf; aber wenn man sie in der Kälte zusammen stehen lässt und die Luft durch die Flüssigkeit zum Kupfer dringen kann, so wird diese kupferhaltig. Man muss also Esswaaren in kupfernen Gefässen nicht erkalten und in denselben stehen lassen, nachdem das Kochen beendigt ist.

2. *Basisches essigsaures Kupferoxyd* (*Grünspan*). Der Grünspan wird, nach Chaptal, in Montpellier folgendermaassen bereitet: Man lässt die bei der Weinbereitung ausgepressten Schalen der Trauben gähren, und wenn die Essiggährung anfängt, legt man sie schichtweise mit kupfernen Platten in steinerne Gefässe. Die Kupferplatten sind vorher durch einen Ueberzug von in Wasser aufgelöstem Grünspan corrodirt, und werden vor dem Einlegen so stark erhitzt, dass sie mit

blossen Händen nicht gut angefasst werden können. Gewöhnlich sind sie nach 3 Wochen zum Herausnehmen fertig; sie werden dann herausgenommen, mit Wasser benetzt und einige Tage der Luft ausgesetzt. Der auf diese Weise bereitete Grünspan ist blau von Farbe. In der Gegend von Grenoble wird der Grünspan durch Bespritzen des Kupfers mit Essig bereitet, und bei uns (in Schweden) schichtet man Kupferplatten zwischen in Essig getauchtes dickes Tuch auf. Der so gewonnene Grünspan ist grün von Farbe. Ich glaubte früher, dass bei der Bereitung dieses Präparats sich zuerst nur essigsaures Kupferoxydul bilde, und dass dieses dann, an der Luft oxydirt, ein Oxydsalz bilde, durch einen Prozess, dem ähnlich, den die Mineralogen *Epigenie* nennen, wobei das schon feste Oxydulsalz oxydirt werden könnte, und die Bestandtheile mechanisch in Proportionen zusammengehalten würden, die bei der freien Beweglichkeit jener nicht stattfänden. Ich hatte gefunden, dass, wenn Grünspan in Destillationsgefässen nach und nach erhitzt wurde, man bei einer gewissen Periode ein weisses Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul erhalte, das bisweilen die Kugel der Retorte mit einer leichten, wollenartigen Krystallisation ausfüllt. Ich setzte dieses der feuchten Luft aus, um dadurch Base und Säure auf die Art wie im Grünspan verbunden zu erhalten, aber es veränderte sich nicht. — Ich schichtete ferner reine Kupferplatten, die mit einem Teige aus neutralem essigsauren Kupferoxyde und Wasser belegt waren, aufeinander, und liess sie so zwei Monate lang in einer Luft stehen, die zuweilen gewechselt, aber stets bis zum Maximum feucht erhalten wurde. Nach Verlauf dieser Zeit waren die Platten mit einer Kruste kleiner, seidenglänzender, blauer Krystalle von Grünspan bedeckt. Es wird hierdurch die Idee von einer Epigenie völlig widerlegt.

Der Grünspan enthält oft verschiedene mechanische Einmengungen von den Trauben, deren Schalen und Kernen. Er kommt, wie schon angeführt worden, im Handel von zweierlei Aussehen vor, entweder ist er hellblau, er besteht dann aus einer Menge feiner Krystallschuppen, und giebt ein schönes, hellblaues Pulver, oder er ist grünlich und sieht dann nicht so krystallinisch aus. Der blaue Grünspan ist so zusammengesetzt, dass die Säure darin $1\frac{1}{2}$mal, und das Krystall-

wasser 3mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kupferoxyd, $= \dot{Cu}^2\bar{A} + 6\dot{H}$, = 43,34 Kupferoxyd, 27,45 Essigsäure, und 29,21 Wasser. Umstände, die ich an ihrer Stelle anführen werde, scheinen zu beweisen, dass ein Salz, worin der Sauerstoff der Säure $1\frac{1}{2}$mal der der Basis ist, keine so einfache Verbindung ist, als sie im ersten Augenblicke erscheint, und es ist möglich, dass der Grünspan eigentlich angesehen werden müsse als eine Verbindung von neutralem essigsauren Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat und Krystallwasser; in diesem Falle ist die Hälfte des Kupferoxyds als Hydrat im Grünspan enthalten. Mit dieser Ansicht stimmt auch die grosse Leichtigkeit überein, mit welcher der Grünspan zersetzt wird. Wird er bis zu $+ 60^0$ erhitzt, so verändert er seine Farbe, verliert Wasser und hinterlässt 76,5 Procent einer grünen Masse, die ein Gemenge von neutralem und zweifach basischem essigsauren Salze ist, beide mit Krystallwasser; im letztgenannten ist der Sauerstoffgehalt in der Säure und im Oxyd gleich, und es nimmt $\frac{3}{4}$ vom Kupferoxyd des Grünspans auf. — Wird Grünspan mit Wasser übergossen, so zerfällt er zu einem weichen Teige, das Wasser wird blau gefärbt und hinterlässt eine Menge kleiner, blauer Krystallschuppen unaufgelöst. Behandelt man Grünspan mit Wasser, so lange noch dieses etwas auflöst, so fängt endlich das Ungelöste an, dunkler zu werden, und wird endlich schwarz. Diese Erscheinung rührt daher, dass der Grünspan vom Wasser zerlegt wird, welches 0,1 Th. des Kupferoxyds davon als neutrales essigsaures Kupferoxyd auflöst, und 0,3 Th. als ein im Wasser lösliches, basisches Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff gegen die Base enthält, und endlich 0,6 Th. vom Kupferoxyd als ein im Wasser unlösliches Salz zurücklässt, in welchem der Sauerstoff der Säure und der der Base gleich sind. Dass dieses endlich schwarz wird, rührt daher, dass ein noch mehr basisches Salz erzeugt wird, das sogleich entsteht, wenn Grünspan mit Wasser gemischt und gekocht wird.

3. *Halb-basisches essigsaures Kupferoxyd*, $\dot{Cu}^3\bar{A}^2$. Diess kann man auf zwei Arten erhalten: *a*) wenn Grünspan mit Wasser ausgelaugt und die Lösung der freiwilligen Verdampfung überlassen wird, wobei diese Verbindung an den Kanten als nicht krystallinische blaue Masse zu effloresciren anfängt;

b) wenn eine concentrirte kochende Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Ammoniak in kleinen Mengen gemischt wird, so lange, als der bei dem Eintröpfeln sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Wird die Flüssigkeit abgekühlt, so setzt sich dieses Salz als ein nicht krystallinisches Magma ab, das den Raum der ganzen Flüssigkeit einnimmt. Man filtrirt es, presst es aus und wäscht es mit Spiritus, in welchem es unlöslich ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man mehr von diesem Salze, wenn sie mit Alkohol vermischt wird, wodurch es in krystallinischen Schuppen gefällt wird. Dieses Salz verändert sich unbedeutend bei $+100^0$; es wird dadurch etwas grüner und verliert 10 Procent am Gewicht. Es ist im Wasser löslich, und die Lösung setzt, wenn sie erhitzt wird, das braune basische Salz ab und wird neutral. — In diesem Salze enthält sowohl die Säure, als auch das Wasser doppelt so viel Sauerstoff, als das Kupferoxyd; aber es verliert davon gerade die Hälfte, wenn das Salz bis nahe zu $+100^0$ erhitzt wird, wonach die Sauerstoffmengen im Wasser und im Oxyd gleich werden. Vor der Erhitzung besteht es aus 43,24 Kupferoxyd, 37,14 Essigsäure und 19,62 oder 6 At. Wasser. Es macht die grüneren Arten vom Grünspan aus und ist dann mit dem folgenden Salze gemengt. Beide Arten von Grünspan enthalten gleiche Mengen von Kupferoxyd, aber die grünere Art hat als Farbe in der Hinsicht den Vorzug, dass, wenn die blaue Art, bei dem Trocknen in gelinder Hitze, die $+100^0$ nicht übersteigt, grün wird und $\frac{1}{4}$ von ihrem Gewichte verliert, die grüne Art noch nicht 10 Procent, aber gewöhnlich immer noch weniger verliert. Die grüne Art, als reicher an Essigsäure, ist auch zum chemischen Gebrauch der blauen Art vorzuziehen.

4. *Zweifach-basisches essigsaures Kupferoxyd*, $\dot{C}u^3\,\bar{A}$, wird auf mehrere Art erhalten; entweder wenn Grünspan mit Wasser ausgezogen wird, oder wenn das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak gefällt, oder mit Kupferoxydhydrat macerirt wird. Mischt man essigsaures Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak in nicht hinreichender Menge, um etwas von dem Gefällten aufzulösen, so erhält man dieses Salz als einen Niederschlag, der bei dem Waschen blau wird. Vermischt man sie hingegen bei der Kochhitze im concentrirten Zustande,

so erhält man einen schweren, körnigen, schmuzig-graugrünen Niederschlag, der indessen dieselbe Verbindung ist. Diese ist die beständigste von den Verbindungen des Kupferoxyds mit Essigsäure. Sie ist so zusammengesetzt, dass die Säure und das Kupferoxyd gleich viel Sauerstoff enthalten, aber das Wasser nur halb so viel, d. h. das Salz enthält 64,32 Th. Kupferoxyd, 27,33 Th. Essigsäure und 7,35 Th. oder 3 At. Wasser.

5. *Ueberbasisches essigsaures Kupferoxyd*, $\dot{Cu}^{48}\bar{A}$, entsteht, wenn das lösliche basische Salz, mit Wasser verdünnt, erhitzt wird; je mehr die Flüssigkeit verdünnt ist, desto niedriger braucht die Temperatur zu sein, so dass es schon in einer sehr verdünnten Flüssigkeit zwischen + 20 und 30° gebildet wird. Selbst eine sehr verdünnte Auflösung des neutralen Salzes setzt diese Verbindung ab, wenn sie gekocht wird. So lange sie in der Flüssigkeit ist, sieht sie leberbraun aus, aber auf einem Filtrum gesammelt, ist sie schwarz und färbt stark ab. Wird sie mit Wasser gewaschen, so fängt sie an, wie eine unklare Flüssigkeit das Filtrum zu durchdringen, und ein Theil davon löst sich wirklich im Wasser, und bildet, wenn die Auflösung eingetrocknet wird, einen klaren, farblosen, dünnen, firnissartigen Ueberzug. Erhitzt verbrennt sie mit einer schwachen Detonation und sprüht umher. Dieses Salz besteht aus 92,3 Procent Kupferoxyd, 2,45 Proc. Essigsäure und 5,25 Proc. oder 12 At. Wasser; d. h. das Kupferoxyd enthält 16mal, und das Wasser 4mal so viel Sauerstoff, als die Essigsäure. — Ure hat bemerkt, dass die basischen essigsauren Salze des Kupferoxyds von Zucker aufgelöst werden. Die Lösung ist grün, und soll selbst nicht von den empfindlichsten Reactionsmitteln, wie z. B. von Ammoniak, Cyaneisenkalium und Schwefelwasserstoff, zerlegt werden.

Essigsaures Kalkerde-Kupferoxyd, $\dot{Cu}\bar{A} + \dot{Ca}\bar{A} + 8\dot{H}$, bildet grosse, schöne dunkelblaue Krystalle; entsteht, wenn man beide Salze mit einander auflöst und zur Krystallisation abdampft. Seine Zusammensetzung ist von Ettling bestimmt worden.

Weinsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\bar{T}$, erhält man sowohl durch lange Digestion von metallischem Kupfer mit aufgelöster Wein-

säure, als auch wenn das Oxyd darin aufgelöst wird. Es schiesst, nachdem es abgedampft worden, in Krystallen von dunkler, blaugrüner Farbe an.

Weinsaures Kali-Kupferoxyd, $\dot{K}\bar{T} + \dot{C}u\bar{T}$, giebt ein auflösliches Doppelsalz, welches dunkel blaugrüne Krystalle bildet, deren Auflösung bei dem Illuminiren von Karten als Saftfarbe angewendet wird. Man bereitet diese Auflösung gewöhnlich aus Grünspan und Cremor tartari. Der eingetrockneten, pulverförmigen Salzmasse bedient man sich als Malerfarbe.

Brenzweinsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u_p\bar{T}$, fällt als ein schön blaugrünes Pulver nieder. Nach Gruner enthält es 15,4 Proc. oder 2 Atome Wasser. Alkohol zieht die Hälfte der Säure daraus aus und lässt ein basisches Salz, $\dot{C}u^2{}_p\bar{T}$, zurück. Wird das neutrale Salz in Ammoniak gelöst, so erhält man eine Auflösung, die nicht von Alkohol gefällt wird, die aber beim freiwilligen Verdunsten im Wasser fast unlösliches, blaues Doppelsalz absetzt.

Citronensaures Kupferoxyd. Es ist in kochendem Wasser löslich, und setzt sich beim Erkalten der Lösung in hellgrünen Krystallen ab. Nach Liebig und Gay-Lussac d. J. ist dieses Salz nicht neutrales, sondern ein wasserhaltiges basisches Salz, worin der Sauerstoff der Base $\frac{1}{3}$ von dem der Säure ist, $= \dot{C}u^4\bar{C}^3 + 4\dot{H}$.

Aepfelsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{M}$, trocknet zu einem grünen, an der Luft unveränderlichen Firniss ein, sowohl wenn es neutral ist, als auch wenn es einen Ueberschuss von Säure hat. Von kaustischem Kali wird es nicht vollkommen gefällt.

Ameisensaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{F}$, schiesst in blaugrünen Krystallen an, welche platte sechsseitige Prismen bilden, die in der Luft verwittern, und die zur völligen Auflösung $8\frac{1}{2}$ Th. kaltes Wasser nöthig haben. In Alkohol, welcher sich jedoch davon bläulich färbt, wird es wenig aufgelöst. Es schmilzt im Erhitzen, aber es ist eine sehr hohe Temperatur nöthig, um dieses Salz zu zersetzen, wobei die Ameisensäure zerstört wird und metallisches Kupfer zurückbleibt.

Bernsteinsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{S}$, schiesst in bleichgrünen Krystallen an, und verwandelt sich durch Digestion mit

mit mehr Kupferoxyd zum basischen, bleichgrünen, im Wasser unauflöslichen Salze.

Knallsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\dot{C}y$, kann, nach E. Davy, in drei verschiedenen Modificationen, einer braunen, einer grünen und einer weissen, erhalten werden. Das braune und das grüne werden zugleich erhalten. Man vermischt Kupferfeilspäne und fein vertheiltes Knallquecksilber mit Wasser in einer Flasche, und schüttelt die Masse von Zeit zu Zeit. Dadurch entsteht in der Lösung grünes Kupfersalz, und braunes setzt sich auf dem Boden ab, unter einer Schicht einer grauen, flockigen Substanz, die Davy für reducirtes Quecksilber hält. Die grüne Flüssigkeit mit den grauen Flocken lässt sich leicht von dem braunen, schweren Pulver abgiessen, welches man mit Wasser von den grauen Flocken vollständig trennt und auf ein Filtrum bringt. Das *braune* Salz ist mit überschüssigem Kupfer gemengt, und muss mit der grössten Vorsicht behandelt werden, da es eben so explosiv wie Knallsilber ist. Mit concentrirter Schwefelsäure explodirt es jedoch nicht. Es scheint ein Oxydulsalz zu sein; denn es wurde auch erhalten, als auf einer Glasscheibe fein vertheiltes Kupfer mit Wasser angerührt, und diese über ein Weinglas gelegt wurde, das ein Gemenge von Schwefelsäure mit einem knallsauren Salz enthielt. Nach 48 Stunden war das Kupfer in eine braune Masse verwandelt, die heftig und mit grosser Flamme explodirte. Das *grüne* Salz wird erhalten, beim Verdunsten der filtrirten Auflösung bei gelinder Wärme, in Form doppelt 6seitiger Pyramiden oder platter Pyramidal-Dodecaëder von hellgrüner Farbe. Es explodirt mit einer weissen, grossen Flamme, und mit stärkerem Knall als das Quecksilbersalz. Das sogenannte *weisse* Salz wurde erhalten, als in einem Glaskolben zerriebenes Blattkupfer (wie Blattgold), Knallquecksilber und Wasser mit einander gemengt, und das Ganze einen Monat stehen gelassen, und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde. Auf dem Boden der Flüssigkeit fanden sich dann, ausser dem braunen Salz, kleine glänzende, weisse Krystalle, die sich unter dem Microscop als Pyramidal-Dodecaëder oder rechtwinklige 4seitige Prismen mit einem schwachen Stich in's Blaue zeigten. Diese Krystalle sind sowohl in kaltem als kochendem Wasser unlöslich; starke Salpetersäure verwandelt sie unter Gasentwickelung in salpetersaures Kupferoxyd. Sie ex-

plodirten mit besonderer Heftigkeit. Wird schwefelsaures Kupferoxyd mit knallsaurem Silberoxyd-Natron vermischt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der *knallsaures Kupferoxyd-Natron* ist. Dieses Doppelsalz explodirt nicht.

Selensaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{Se}$, gleicht hinsichtlich der Farbe, der Krystallgestalt, der Löslichkeit und des Krystallwasser-Gehalts vollkommen dem schwefelsauren Salz.

Selenigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{Se}$, ist grün und unauflöslich. Wenn eine warme Auflösung eines Kupfersalzes mit einer Auflösung von zweifach-selenigsaurem Ammoniak gemischt wird, so erhält man einen gelblichen, käseähnlichen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken zu einer Masse von kleinen, seidenglänzenden Krystallkörnern von einer schönen bläulichen Farbe zusammensinkt. Sie bestehen aus neutralem selenigsauren Kupferoxyd, und werden weder vom Wasser, noch von überschüssiger seleniger Säure aufgelöst. Erhitzt giebt dieses Salz sein Krystallwasser ab und wird leberbraun. Bei einer noch höheren Temperatur schmilzt es, wird schwarz, kommt in's Kochen und es sublimirt sich selenige Säure. *Basisches selenigsaures Kupferoxyd* ist ein pistaziengrünes Pulver, welches geglüht eine schwarze Farbe annimmt, und erst Wasser, darauf Säure abgiebt.

Tellursaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{Te}$, bildet einen voluminösen, halb durchscheinenden, seladongrünen Niederschlag von nicht schönem Farbenton. Das zweifach-saure Salz hat eine blässere Farbe; schlägt sich ebenfalls nieder.

Tellurigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{Te}$, ist schön grün, ähnlich dem Scheel'schen Grün, und von schönerer Farbe als das tellursaure. Das durch Schmelzen bereitete Salz ist leicht flüssig, nach dem Erkalten schwarz, von glasigem Bruch, und giebt ein grünlich braunes Pulver. Es lässt sich mit noch einem Atomgewicht Kupferoxyd zu einer schwarzen, im Bruch erdigen Masse zusammenschmelzen.

Arseniksaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^2\ddot{As}$. Durch Fällung mit arseniksaurem Alkali schlägt es sich als ein unlösliches, grünes Pulver nieder. In der Natur kommen mehrere basische Verbindungen von Arseniksäure mit Kupferoxyd vor. 1. *Euchroit*, der, nach Turner's Analyse, aus $\dot{Cu}^4\ddot{As} + 4\dot{H}$ besteht.

2. *Olivenit*, der dieselbe Verbindung, aber ohne Wasser ist. Der Euchroit ist schön grün, der Olivenit schmuzig graugrün. 3. Dieselbe Verbindung, aber mit anderem Wassergehalt, und mit einer Portion Hydrat von Thonerde, worin der Sauerstoff der Erde halb so gross ist als der des Kupferoxyds. Die Zusammensetzung kann, nach der Analyse von Trolle Wachtmeister, durch $2(\dot{Al}\dot{H}^3) + 3(\dot{Cu}^4\ddot{As}\dot{H}^8)$ ausgedrückt werden. 4. *Kupferschaum*, $\dot{Cu}^5\ddot{As} + 10\dot{H}$, von schön grüner Farbe und strahlig blättrigem Gefüge; seine Zusammensetzung ist von v. Kobell bestimmt.

Arsenigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^2\ddot{As}$, entsteht, wenn kohlensaures Kupferoxyd mit Wasser und arseniger Säure digerirt wird. Die Auflösung wird weder von Alkalien, noch von Säuren niedergeschlagen. Abgedampft giebt es ein gelbgrünes Salz, welches einen Ueberschuss von Säure zu haben scheint. Man erhält eine neutrale Verbindung, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit arsenigsaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist grün. Wenn das Alkali vorwaltet, so bekommt er zwar eine höhere Farbe, aber er zersetzt sich von selbst nach einiger Zeit, wird dunkelbraun und enthält arseniksaures Kupferoxyd und arsenigsaures Kupferoxydul. Dieses Salz wird von kaustischem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die wahrscheinlich arseniksaures Kupferoxydul enthält. Unter dem Namen *Scheele's Grün* kommt eine sehr schöne Malerfarbe im Handel vor, die man nach Scheele's Vorschrift auf folgende Art erhält: Man löst 2 Pfund reines und eisenfreies schwefelsaures Kupferoxyd in 12 Quart Wasser auf, das man vorher in einem kupfernen Kessel erwärmt hat; in einem anderen Kessel löst man 2 Pfund reine calcinirte Pottasche und 22 Loth arsenige Säure in 4 Quart reinem Wasser auf; nach geschehener Auflösung wird die Flüssigkeit durch Leinen filtrirt. Von dieser Auflösung werden kleine Portionen, unter stetem Umrühren, zu jener noch warmen Auflösung von Kupfervitriol gegossen. Nachdem alles zusammengemischt ist, lässt man die Flüssigkeit stehen, giesst das Klare ab, übergiesst den Niederschlag mit noch einigen Quart heissem Wasser, und lässt dieses abfliessen, sobald es klar geworden ist, wonach neues zugegossen wird. Nachdem die Farbe sich zu Boden gesetzt hat,

wird sie auf ein leinenes Tuch zum Abtropfen gegossen und bei einer gelinden Wärme getrocknet. Man erhält 1 Pfund und 13 Loth einer sehr schönen, grünen Farbe. Man bedient sich ihrer meistens als Wasserfarbe, aber man kann sie auch als Oelfarbe anwenden.

Arsenigsaures mit essigsaurem Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{A} + 3\dot{C}u^2\ddot{A}s$. Diese Verbindung bildet eine der glänzendsten grünen Farben, und ist im Handel unter dem Namen *Schweinfurter Grün* bekannt. Man bereitet sie auf folgende Art: Man lässt 10 Th. Grünspan in einem kupfernen Kessel in so viel warmen Wasser zergehen, als nöthig ist, um damit einen dünnen Brei zu bilden; diesen filtrirt man zur Abscheidung von mechanisch eingemengter Unreinigkeit durch ein Sieb. Nachher werden 8 bis 9 Th. fein gepulverte arsenige Säure in einem kupfernen Kessel in 100 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Die Auflösung wird, noch kochendheiss, filtrirt und nachher wiederum zum Kochen erhitzt. Dann setzt man unter fortwährendem Kochen den Grünspan in kleinen Mengen nach und nach zu. Man fährt mit dem Kochen fort, bis die Flüssigkeit klar und farblos erscheint. Die erhaltene Farbe wird gewaschen und getrocknet. Bei der Vermischung von concentrirten Auflösungen von essigsaurem Kupferoxyd und arseniger Säure scheint, nach Ehrmann, zuerst nur ein arsenigsaures Kupferoxyd niederzufallen. Der Niederschlag ist voluminös und olivengrün, in der Flüssigkeit wird Essigsäure frei, und erst durch längere Berührung mit derselben verwandelt er sich in das Doppelsalz, indem er sich in Form eines schweren körnigen Pulvers von prächtig grüner Farbe absetzt. Kocht man nicht weiter, nachdem man die heissen Auflösungen mit einander vermischt hat, oder rührt das Gemenge nach der Fällung in ein gleiches Gewicht kaltes Wasser ein, so geht diese Umänderung viel langsamer vor sich, aber die Verbindung wird dann ganz krystallinisch. In Wasser ist dieselbe ganz unlöslich. Von Kali und Natron wird sie zersetzt, es scheidet sich blaues Kupferoxydhydrat ab, welches aber sogleich schwarz und nachher von der arsenigen Säure zu orangerothem Kupferoxydulhydrat reducirt wird. Die Masse wird dabei zuerst olivengrün, dann gelb, nachher bräunlich und zuletzt lebhaft orangeroth. Von Ammoniak wird die Verbindung, auch bei abgehaltenem Luftzutritt, mit intensiv

blauer Farbe aufgelöst. Nach Ehrmann's Analyse, von dem auch diese Angaben sind, besteht das Schweinfurter Grün in 100 Th. aus 31,243 Kupferoxyd, 58,620 arseniger Säure und 10,135 Essigsäure, was der obigen Formel entspricht.

Chromsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,\ddot{Cr}$, ist ein hellgrünes Pulver, welches nach und nach eine braune oder rothe Farbe annimmt.

Basisches chromsaures Bleioxyd-Kupferoxyd kommt im Mineralreich vor und hat den Namen *Vauquelinit* erhalten. Es ist theils erdig, theils in kleinen, Warzen bildenden Krystallen angeschossen. Im ersteren Falle ist es heller, im letzteren dagegen dunkelgrün. Seine Zusammensetzung ist $= \dot{Cu}^3\,\ddot{Cr} + \dot{Pb}^3\,\ddot{Cr}$.

Vanadinsaures Kupferoxyd. Das neutrale, $\dot{Cu}\ddot{V}$, ist mit gelber Farbe löslich und bildet nach dem Abdampfen eine dunkelgelbe, ganz unkrystallinische Masse. Das zweifach-saure, $\dot{Cu}\ddot{V}^2$, erhalten durch doppelte Zersetzung, setzt sich nach und nach als eine gelbe krystallinische Kruste ab.

Molybdänsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{Mo}$, ist ein gelbgrünes, schwer auflösliches Pulver, welches sowohl von Säuren, als von Alkalien leicht zersetzt wird.

Wolframsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\ddot{W}$, bildet einen weissen, unauflöslichen Niederschlag.

Antimonsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,\ddot{\ddot{S}}b$, ist ein grünes, unauflösliches Krystallmehl. Erhitzt verliert es an $19\frac{1}{2}$ Procent Wasser und wird schwarz. Wird die Hitze bis zum Glühen verstärkt, so scheint es sich zu entzünden und für einen Augenblick zu brennen, worauf es weiss und etwas in's Grüne schillernd wird. Es kann dann auf dem nassen Wege weder von Säuren noch von Alkalien zersetzt werden. Auf der Kohle vor dem Löthrohr wird es leicht reducirt, und giebt ein blasses Kupferkorn.

Antimonigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,\ddot{\ddot{S}}b$, gleicht dem vorhergehenden, aber es ist nicht so krystallinisch, verglimmt ebenso, wie dieses, und wird weiss.

Uebermangansaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,\ddot{\ddot{M}}n$, ist, nach Mitscherlich, ein zerfliessliches Salz.

C. Schwefelsalze von Kupfer.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass das Kupfer zwei Schwefelbasen habe, aber die niedrigere davon, das dem Oxydul proportionale Schwefelkupfer, ist bis jetzt noch nicht untersucht worden, und die Salze, welche wir kennen, gehören folglich der höheren, dem Bisulfuret, an, welches mit dem Oxyd proportional ist. Die Salze davon haben eine dunkelbraune Farbe, werden bei dem Trocknen schwarz, und sind meist im Wasser vollkommen unauflöslich.

Sulfocarbonat von Kupferbisulfuret, $\dot{Cu}\,\overset{''}{C}$, bildet einen tief dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, der mit tief dunkelbrauner Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist. Getrocknet ist er schwarz. In der Destillation giebt er zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel und hinterlässt Schwefelkupfer.

Sulfocyanhydrat von Kupferbisulfuret, $\dot{Cu} + \dot{\ddot{C}}y\,\dot{H}$, fällt als ein dunkelgelbes Pulver nieder, welches sich ziemlich gut erhält. Wird es mit + 50° warmen Wasser übergossen, so wird es zersetzt, die Base wird frei, und Schwefelcyanwasserstoffsäure löst sich im Wasser auf.

Sulfotellurit von Kupferbisulfuret, basisches, $\dot{Cu}^3\,\overset{''}{Te}$, ist ein brauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag.

Sulfarseniat von Kupferbisulfuret, $\dot{Cu}^2\,\overset{'''}{As}$, giebt einen dunkelbraunen Niederschlag, der bei dem Trocknen schwarz wird. Diese Verbindung bildet sich oft bei Analysen, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas eine saure Flüssigkeit fällt, die Arseniksäure und Kupferoxyd enthält. Ist die Arseniksäure im Ueberschuss vorhanden, so fällt zuerst das Sulfarseniat mit brauner, und das Arseniksulfid mit gelber Farbe nieder.

Sulfarsenit von Kupferbisulfuret, $\dot{Cu}^2\,\overset{'''}{As}$, giebt einen dunkelbraunen Niederschlag, der bei dem Trocknen schwarzbraun wird. Bei dem Reiben bäckt er zusammen, wird grau und metallglänzend. Bei der Destillation giebt er zuerst Schwefel, und hierauf arseniges Sulfid, während eine aufgeblähte, graue, halbgeschmolzene, metallglänzende Substanz zurückbleibt, die ein graues Metallpulver giebt. Es scheint

Sulfarsenit von Kupfersulfuret zu sein. Ohne Zweifel gehören die im Mineralreich vorkommenden arsenikhaltigen Fahlerze zu dieser Art von Verbindungen. — Wird eine Auflösung von Kalium-Bisulfarseniat mittelst noch feuchten Kupferoxydhydrats zersetzt, indem man so lange davon zusetzt, als es noch seine Farbe verändert, so erhält man einen Theil des neugebildeten Kupfersalzes mit einer pomeranzenrothen Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst, während ein anderer Theil unaufgelöst bleibt. Wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag, der gewöhnliches Kupferbisulfuret-Salz ist, der unaufgelöste Theil dagegen ist einfach basisches Sulfarseniat.

Sulfomolybdat von Kupferbisulfuret, $\dot{C}u\dddot{M}o$, bildet einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, der bei dem Trocknen seine Farbe nicht verändert.

Hypersulfomolybdat von Kupferbisulfuret, $\dot{C}u\ddddot{M}o$, fällt dunkelroth nieder, wird aber heller, wenn es sich ansammelt.

Sulfowolframiat von Kupferbisulfuret, $\dot{C}u\dddot{W}$, ist ein leberbrauner Niederschlag, der beim Aufsammeln und Trocknen dunkelbraun wird.

Hyposulfantimonit von Kupfersulfuret, basisches, bildet in Verbindung mit der entsprechenden Blei-Verbindung ein krystallisirtes, bleigraues, metallisch glänzendes Mineral, welches Bournon zu Ehren den Namen *Bournonit* erhalten hat. Das Bleisalz enthält darin doppelt so viel Sulfid, als das Kupfersalz. Seine Zusammensetzung wird durch $\dot{C}u^3\dddot{S}b+2\dot{P}b^3\dddot{S}b$ ausgedrückt. Auch das einfache Hyposulfantimonit von Kupfersulfuret kommt als Mineral vor; es bildet das sogenannte *Schwarzerz*. Von welchem Sättigungsgrad, ist unbekannt.

XXVI. Salze von Quecksilber.

Die auflöslichen Quecksilbersalze haben einen eigenthümlichen, höchst unangenehmen Metallgeschmack. Die Gegenwart des Quecksilbers in einem Salze lässt sich immer mit Sicherheit erkennen, wenn man es mit kohlensaurem Kali oder Natron in einer zugeschmolzenen Glasröhre zum Glühen erhitzt, wobei sich das Quecksilber in metallischer Gestalt

sublimirt. Die ganze Menge des Metalls aus einem Quecksilbersalz kann mit der grössten Genauigkeit auf nassem Wege abgeschieden werden, wenn man das Salz mit phosphoriger oder unterphosphoriger Säure digerirt; oder nach Soubeiran, wenn man es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermischt und krystallisirtes Zinnchlorür in einigem Ueberschuss zusetzt und damit erhitzt. Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Quecksilbers erkennt man auch daran, dass sie blankes Kupfer, wenn man sie darauf reibt, durch reducirtes Quecksilber versilbern.

Die *Oxydulsalze* sind dadurch charakterisirt, dass die kaustischen Alkalien und alkalischen Erden schwarzes Oxydul daraus abscheiden. Die *Oxydsalze* dagegen bilden damit einen schön gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd.

A. Haloïdsalze von Quecksilber.

Chlorquecksilber. — 1. *Quecksilberchlorür*, Hg Cl. Es macht eins der wichtigsten Arzneimittel aus und wurde früher von den Pharmaceuten *Mercurius dulcis* genannt, wenn es durch Fällung bereitet war, und *Calomel*, wenn es durch Sublimation dargestellt wurde. Man kann dieses Salz nach zwei verschiedenen Methoden fabrikmässig bereiten, durch welche es von gleicher Güte erhalten wird, wenn man nur die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Die am wenigsten kostspielige Art ist folgende: Man digerirt $1\frac{1}{8}$ reines Quecksilber mit 1 Th. reiner Salpetersäure von 1,2 bis 1,25 spec. Gewicht so lange, als noch etwas Quecksilber aufgelöst wird. Wenn das Volumen des Quecksilbers nicht mehr abzunehmen scheint, lässt man die Digestion noch eine Weile fortfahren, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe anzunehmen anfängt. Man hat dann eine Auflösung von 1 Th. Kochsalz in 32 Th. destillirtem Wasser bei der Hand, die man beinahe zum Kochen erhitzt, und wozu man eine Portion Chlorwasserstoffsäure gemischt hat. Die Auflösungen werden nun zusammengegossen, wobei die Salze die Basen wechseln, und man erhält Quecksilberchlorür, welches als ein weisses Pulver niedergeschlagen, und mit der überstehenden Flüssigkeit eine Weile digerirt wird, worauf man es mit kochendem Wasser sehr sorgfältig auslaugt. Umstände, die ein Misslingen dieser Operation ver-

ursachen können, sind: 1) Dass man weniger Quecksilber genommen hat, als die Säure aufzulösen fähig war, wodurch man salpetersaures Quecksilberoxyd erhält, welches mit dem Chlor ein auflösliches Salz giebt. Man verliert zwar dadurch, dass das Quecksilberchlorid in der Auflösung zurückbleibt, aber der Niederschlag ist jedoch, nachdem man ihn gewaschen hat, ein Präparat von gehöriger Beschaffenheit, wenn die Auflösung hinreichend sauer gewesen ist; 2) dass, wenn die beiden Auflösungen im Augenblick der Vermischung völlig neutral waren, ein basisches, salpetersaures Quecksilbersalz durch die Verdünnung der Flüssigkeit mit niedergeschlagen wird, welches durch das sorgfältigste Waschen nicht weggenommen werden kann, und welches immer sehr gefährliche Wirkungen hervorbringt, wenn dieses Präparat zum inneren Gebrauch angewandt wird, besonders wenn die Quecksilberauflösung Oxyd enthielt. Um diesem zuvorzukommen, macht man die eine von diesen beiden Auflösungen hinreichend sauer und mischt sie, noch heiss, zusammen. Es kann dabei gleichgültig sein, ob man, nach dem von Sefström gemachten Vorschlage, zur Quecksilberauflösung Salpetersäure giesst, oder, nach Chenevix's Angabe, Chlorwasserstoffsäure zum Kochsalz mischt; denn keine dieser Säuren hat auf das Chlorür eine auflösende Einwirkung. Die zweite Art der Bereitung dieses Salzes ist die durch Sublimation von 4 Th. Quecksilberchlorid mit 3 Theilen Quecksilber, die zuvor auf's Genaueste durch Zusammenreiben mit einander vermischt wurden. Um dabei das Stauben zu verhüten, setzt man vor dem Reiben ein wenig Alkohol zu. Die gemischte Masse wird in einen gläsernen Kolben gelegt und bei einem allmählig vermehrten Feuer sublimirt, wobei das Quecksilber sich mit dem Chlorid zu Chlorür verbindet. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz so zu bereiten, dass 31 Th. trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd äusserst genau mit $20\frac{1}{3}$ Th. metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Th. feingeriebenem Kochsalz gemischt und sublimirt werden. Diese Bereitungsart erspart die Mühe, zuerst Quecksilberchlorid zu bereiten. Man erhält eine sublimirte, krystallinische Rinde, die man vom mitfolgenden grauen Pulver, welches dem Glase am nächsten liegt, trennt, und welches theils aus Quecksilber, theils aus noch unzersetztem Chlorid besteht. Die erhaltene,

krystallisirte Salzrinde ist jedoch nicht von Chlorid so vollkommen frei, dass sie ohne weitere Vorsicht als Arzneimittel angewandt werden könnte. Aeltere Chemiker schreiben vor, dieselbe mehrere Male auf's Neue zu sublimiren, und dann eigentlich wurde sie Calomel oder Panacea mercurialis genannt. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, dass sich im reinsten Chlorür bei jeder neuen Sublimation eine Portion Chlorid bildet. Statt dieser wiederholten Sublimation reibt man jetzt die Salzrinde fein und schlämmt sie, wobei das Chlorid, welches sie hätte enthalten können, vom Wasser aufgelöst wird. In neueren Zeiten hat man vorgeschlagen, die Dämpfe des Salzes in ein Gefäss mit warmen Wasser zu führen, wo sie dann von den Wasserdämpfen zu einem unendlich feinen Pulver condensirt werden, und wo das mitfolgende Chlorid in Wasser aufgelöst zurückbleibt; und gewiss ist diese Methode auch deswegen vorzuziehen, weil die Wirksamkeit dieses Arzneimittels sehr von der Feinheit des Pulvers abhängt. Man erkennt daran, dass das in den Apotheken aufbewahrte Chlorür mit Chlorid verunreinigt sei, dass, wenn man es mit Alkohol digerirt und nachher kaustisches Kali zugiesst, aus dem aufgelösten Chlorid Oxydhydrat mit gelber Farbe niedergeschlagen wird. Enthält es dagegen ein basisches salpetersaures Salz, so findet man dieses, wenn man es bei gelinder Wärme mit Wasser digerirt, welches mit etwas Salpetersäure versetzt ist, und dieses mit einem Alkali mischt, wodurch dann das aufgelöste, basische Salz niedergeschlagen wird. Man entdeckt es auch, wenn eine kleine Portion des Salzes in einer kleinen, an einem Ende zugeblasenen Glasröhre erhitzt wird, wobei sich Stickoxydgas entwickelt, das die Luft in der Röhre roth färbt und durch den Geruch entdeckt wird.

Das Quecksilberchlorür, welches durch Sublimation krystallinische Form angenommen hat, bildet 4seitige Prismen mit 4seitigen Endspitzen. Es wird vom Sonnenlicht geschwärzt, und wenn es im Finstern gestossen oder zerbrochen wird, leuchtet es, wie wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt. Mit einem harten Körper geritzt, giebt es einen hellgelben Strich. Dieses Salz ist im Wasser so unauflöslich, dass, nach Pfaff's Versuchen, ein Gran Chlorwasserstoffsäure, mit 250,000 Gran Wasser verdünnt, ganz deutlich

Quecksilberchlorür absetzt, wenn es mit dem salpetersauren Oxydulsalze vermischt wird. Durch Zusatz von ein wenig kaustischem Alkali soll es, nach Stromeyer, in ein basisches Salz verwandelt werden können, und dasselbe Salz soll, nach Donovan gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20- bis 30mal nach einander mit Wasser gekocht, oder sehr vertheilt dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Davy sieht, wahrscheinlich mit Recht, diese Produkte als Gemenge von Oxydul mit unzersetztem Chlorür an. Donovan führt an, dass, wenn man auf feingeriebenen Calomel einige Tropfen kaustisches Kali fallen lässt, derselbe eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieses so, dass sich basisches Quecksilberchlorid bildet und eine Portion Quecksilber in metallischer Form wieder hergestellt wird. Wenn das neutrale Salz mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure lange gekocht wird, so wird das Chlorür zersetzt in Chlorid, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt wird.

Quecksilberchlorür - Ammoniak. Nach H. Rose absorbiren 100 Th. wasserfreies Quecksilberchlorür 7,38 Ammoniakgas, entsprechend 1 einfachen Atom auf 1 Doppelatom Chlorür, $Hg_2Cl + NH^3$. Die Verbindung ist schwarz, wird aber in der Luft wieder weiss, unter Verflüchtigung des Ammoniaks.

2. *Quecksilberchlorid*, HgCl. Es ist gewöhnlich unter den älteren Namen *Sublimat*, *Mercurius sublimatus corrosivus* oder *Hydrargyrum corrosivum album* bekannt. Es kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Die sicherste und am wenigsten kostspielige Bereitungsart ist die, dass gleiche Theile trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd und Kochsalz in einem Mörser sehr genau vermischt werden, und das Gemenge in einen gläsernen Kolben mit weitem und langem Hals, oder am besten in eine weithalsige Retorte eingelegt und im Tiegelbade einer allmählig vermehrten Hitze ausgesetzt wird. Man erhält im Halse der Retorte ein krystallisirtes, farbloses Sublimat, welches das Quecksilberchlorid ist, und es bleibt schwefelsaures Natron in der Retorte zurück. Nach Sefström's Angabe erhält man auch dieses Salz sehr leicht, wenn eine kochende, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so lange sich etwas niederschlägt, versetzt wird, und man eine gleiche Quantität Chlorwasserstoffsäure, wie

die zum Niederschlagen angewandte, zusetzt, und das Gemenge in's Kochen kommen lässt. Der Niederschlag löst sich allmählig wieder auf, und die Auflösung lässt man erkalten, wobei das Chlorid in schönen Krystallen anschiesst. Man kann es auch erhalten, theils wenn das Oxyd unmittelbar in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, theils wenn das vorerwähnte Gemenge des schwefelsauren Salzes mit Kochsalz mit Alkohol digerirt wird, welcher Quecksilberchlorid auflöst. Diese letztere Operation ist jedoch in der Hinsicht fehlerhaft, weil der Alkohol das überschüssig zugesetzte Kochsalz zugleich mit auflöst, und der Alkohol bei dem Abdestilliren der Auflösung verloren gehen muss.

Das auf die eine oder andere Art erhaltene Salz ist krystallinisch und bildet etwas nadelförmige, oder plattgedrückte, vierseitige Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth in's Kochen und verflüchtigt sich. Es löst sich in 16 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser, und in $2\frac{1}{3}$ Th. kaltem und $1\frac{1}{6}$ Th. kochendem Alkohol, und in 3 Th. kaltem Aether auf. Werden diese Auflösungen in offener Luft abgedampft, so enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes und nehmen einen eigenen, unangenehmen Geruch an.

Aus seiner im Kochen gesättigten Auflösung krystallisirt das Chlorid, nach Mitscherlich, in einer anderen Form, als wenn es bei der Sublimation krystallisirt. Lässt man seine Auflösung in Alkohol freiwillig verdunsten, so erhält man die Krystalle so regelmässig, dass sie messbar sind. Ihre Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma. Die Grundform der durch Sublimation gebildeten Krystalle ist ein Rectangulär-Octaëder, das jedoch aus der vorhergehenden Form ableitbar ist. — Das Quecksilberchlorid wird nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es leichter, als vom Wasser aufgelöst, aber es schiesst bei dem Erkalten, oder durch Abdampfen, wieder daraus an. Von Chlorwasserstoffsäure wird es auch leichter, als von Wasser aufgelöst. Ein Cubikzoll kochendheisse concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst, nach John Davy, gegen 1000 Gran Quecksilberchlorid auf und erstarrt bei dem Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse von perlenmutterartigem Glanz; aber von einer so ge-

linden Wärme, als die der Hand, wird sie wieder flüssig. Der Luft ausgesetzt, verwittert sie, verliert den Ueberschuss von Säure und hinterlässt nur ein neutrales Salz. Sie wird auch durch die Destillation zersetzt. Diese Verbindung scheint also ein saures Salz zu sein, verdient jedoch noch eine nähere Untersuchung. Setzt man die Auflösung des Quecksilberchlorids der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts aus, so setzt sie nach einiger Zeit Chlorür ab, und die Auflösung wird sauer. Es wird von brennbaren Körpern langsam zersetzt, wobei das Chlorid zu Chlorür reducirt wird, und dieses geschieht besonders leicht, wenn es vom Sonnenlicht getroffen wird. So z. B. muss man Auflösungen von Quecksilberchlorid, die zugleich Gummi, Extrakt, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder etwas Aehnliches enthalten, an keinem den Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte stehen lassen.

Man bedient sich des Quecksilberchlorids in der Arzneikunde, aber es ist zugleich ein so heftiges Gift, dass es der arsenigen Säure wenig nachsteht. Man hat gegen die dadurch verursachten Vergiftungen Hepar anzuwenden versucht, aber mit wenig Nutzen. Orfila entdeckte später, dass das Eiweiss ein so vortreffliches Gegengift ist, dass die giftigen Wirkungen des Chlorids dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Eine Person hatte eine zu grosse Dose von Quecksilberchlorid eingenommen, wovon sich die giftigen Wirkungen schon eingefunden hatten, als Orfila gerufen wurde. Die Eigenschaft des Eiweisses, das Chlorid aus seiner Auflösung niederzuschlagen, veranlasste ihn, diesen Stoff, welcher zufälligerweise leicht anzuschaffen war, zu versuchen. Dem Kranken wurde sogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieser Entdeckung bestätigt; Taddei will sogar auch den Kleber als wirksam befunden haben. Uebergiesst man animalische Stoffe mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, so verbinden sie sich mit dem Salze, schrumpfen etwas zusammen, werden fester, nehmen eine weisse Farbe an und sind darauf nicht mehr der Verwesung unterworfen. Man bedient sich des Sublimats zur Verwahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat ihn mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einkleiden in eine Auflösung von

Sublimat in starkem Branntwein eingetränkt hat, vor der Verwesung zu bewahren.

Dreifach - basisches Quecksilberchlorid, $Hg\dot{C}l + 3\dot{H}g$. Es entsteht, wenn Chlorgas durch ein Gemenge von Wasser und Quecksilberoxyd geleitet wird. Das Oxyd bekommt nach und nach ein glänzendes, krystallinisches Ansehen und eine schwarzbraune Farbe, ähnlich dem Bleisuperoxyd. Diese Verbindung entsteht auch, wenn die Auflösung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd gekocht, oder wenn dieselbe mit einer Auflösung von chlorigsaurer Kalkerde vermischt wird. Im letzteren Falle entsteht ein dicker, rothbrauner Niederschlag, der sich bei dem Kochen der Flüssigkeit zu einem höchst zarten, krystallinischen, glänzenden, dunkelbraunen Pulver ansammelt, welches dasselbe basische Salz ist. In höherer Temperatur wird es zersetzt, es sublimirt sich neutrales Chlorid, und es bleibt rothes Oxyd zurück. Es enthält kein Wasser. Seine Aehnlichkeit im Ansehen mit mehreren der Superoxyde hatte anfangs die Meinung veranlasst, dass es ein Superoxyd sei.

Doppelsalze von Quecksilberchlorid. Das Quecksilberchlorid verbindet sich mit andern Chlorüren in mehreren Proportionen, in der Art, dass dasselbe eben so viel und 2-, 3- bis 4mal so viel Chlor als das andere Chlorür enthalten kann. Um diese Verbindungen darzustellen, löst man die zu verbindenden Salze im Wasser auf, und überlässt diese Auflösung der freiwilligen Verdunstung, wobei das Doppelsalz krystallisirt. Bonsdorff erhielt Doppelsalze der Art mit Kalium, Natrium, Ammonium, mit den Radikalen der Alkalien und Erden und mit den meisten der Metalle, woraus er schloss, das Quecksilberchlorid könne als eine wirkliche Säure betrachtet werden, und verbinde sich mit den andern Salzen wie mit Basen.

a. Kalium - Quecksilberchlorid, $K\dot{C}l + Hg\dot{C}l + \dot{H}$. Man erhält es, nach Bonsdorff, wenn man eine gewisse Menge Chlorkalium im Wasser auflöst, diese Auflösung bei + 30° mit gepulvertem Quecksilberchlorid sättigt, die Flüssigkeit abgiesst, dann noch einmal so viel Chlorkalium hinzufügt und nun verdunsten lässt, wobei das Salz in grossen rhombischen Prismen anschiesst. Die beiden Salze enthalten darin gleich

viel Chlor, und ausserdem enthält es 4,25 Procent Krystallwasser, oder eine Proportion, die gerade hinreicht, das Kalium in Kali zu verwandeln. Lässt man die bei + 30° gesättigte Auflösung freiwillig verdunsten, ohne vorher Chlorkalium zugesetzt zu haben, so krystallisirt ein Salz in feinen, asbestartigen Nadeln, in welchem das Quecksilberchlorid doppelt so viel Chlor als das Chlorkalium enthält, und welches 2 Atome Wasser enthält, K$\dot{C}$l + 2Hg$\dot{C}$l + 2$\dot{H}$. Sättigt man eine bis zu 60° erhitzte Auflösung von Chlorkalium mit Quecksilberchlorid, so erstarrt sie beim Erkalten, und die feinen Nadeln, woraus die Masse besteht, sind nach der Formel K$\dot{C}$l + 4Hg$\dot{C}$l + 4$\dot{H}$ zusammengesetzt.

b. Natrium-Quecksilberchlorid, Na$\dot{C}$l + 2Hg$\dot{C}$l + 4$\dot{H}$. Das Chlornatrium bildet nur diese einzige Verbindung. Sie krystallisirt in feinen sechsseitigen Prismen. Sie enthalten 1,78 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser.

c. Lithium-Quecksilberchlorid ist ein zerfliessliches Doppelsalz, von noch nicht ausgemittelter Zusammensetzung.

d. Ammonium - Quecksilberchlorid, $\dot{N}H^4\dot{C}l$ + Hg$\dot{C}$l. Dieses Doppelsalz war schon vor **Bonsdorff's** Untersuchung unter dem pharmaceutischen Namen *Alembrothsalz* bekannt. Es krystallisirt in platten rhombischen Prismen, und enthält 28,5 Chlorammonium, 65,5 Quecksilberchlorid und 5 Wasser, welches letztere 1 Atom ausmacht. In trockner Luft verliert es dieses Wasser und wird undurchsichtig, ohne aber seine Form zu verändern.

Giesst man Alkali, namentlich Ammoniak, in ein aufgelöstes Gemisch von Chlorammonium und Quecksilberchlorid, so schlägt sich ein unauflösliches basisches Doppelsalz nieder, welches in der Pharmacie unter dem Namen *Mercurius praecipitatus albus*, *M. cosmeticus*, bekannt ist. Es besteht aus 19,5 Chlorammonium und 8,41 Quecksilberoxyd, = $\dot{N}H^4\dot{C}l$ + 2$\dot{H}$g. Das Quecksilber im Oxyd würde, um sich in Chlorid zu verwandeln, doppelt so viel Chlor erfordern, als im Chlorammonium enthalten ist. Von kaustischem Kali und Natron wird dieses basische Salz zersetzt, es wird Ammoniak entwickelt und Quecksilberoxyd abgeschieden. Von kaustischem Ammoniak wird es nicht zersetzt.

100 Th. wasserfreies Chlorid absorbiren, nach H. Rose, 6,8 Th. Ammoniakgas, $Hg\dot{C}l + NH^3$, oder 1 einfaches Atom Ammoniak auf 1 At. Salz. Die Verbindung ist unverändert sublimirbar, wird vom Wasser nicht aufgelöst, von kaustischem Alkali nicht zersetzt, sondern nur gelblich gefärbt.

e. Barium - Quecksilberchlorid, $Ba\dot{C}l + 2Hg\dot{C}l + 4\dot{H}$. Es bildet strahlige Krystallgruppen und verwittert in trockner Luft.

f. Strontium-Quecksilberchlorid, $Sr\dot{C}l + 2Hg\dot{C}l + 2\dot{H}$, krystallisirt in Nadeln; ist in der Luft unveränderlich.

g. Calcium - Quecksilberchlorid, $Ca\dot{C}l + 5Hg\dot{C}l + 8\dot{H}$, krystallisirt in Tetraëdern. Von kaltem Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich Quecksilberchlorid ab und es löst sich ein in Würfeln krystallisirendes Doppelsalz auf, welches nach der Formel $Ca\dot{C}l + 2Hg\dot{C}l + 6\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Von heissem Wasser dagegen wird das erste Salz unzersetzt aufgelöst. Beide Salze sind sehr zerfliesslich.

h. Magnesium-Quecksilberchlorid, wird ebenfalls von zweierlei Zusammensetzung erhalten. $Mg\dot{C}l + 3Hg\dot{C}l + \dot{H}$ bildet Schuppen, und $Mg\dot{C}l + Hg\dot{C}l + 6\dot{H}$ krystallisirt rhomboëdrisch. Beide Doppelsalze sind sehr zerfliesslich.

i. Yttrium-, *Beryllium-* und *Cerium - Quecksilberchlorid* sind krystallisirbar.

k. Mangan - Quecksilberchlorid, $Mn\dot{C}l + Hg\dot{C}l + 4\dot{H}$, krystallisirt in rosenrothen rhombischen Prismen. Dieses Salz hat, so wie auch das zerfliessliche *Zink*-Doppelsalz, die Eigenthümlichkeit, dass ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid, den man darin aufgelöst hat, beim Abdampfen in schönen, grossen Krystallen anschiesst, was dieses Salz in keinem andern Falle thut.

l. Eisen - Quecksilberchlorid, $Fe\dot{C}l + Hg\dot{C}l + 4\dot{H}$, ist mit dem Mangansalz isomorph und mit diesem gleich zusammengesetzt.

m. Kobalt, *Nickel* und *Kupfer* bilden mit dem Quecksilberchlorid krystallisirbare, in der Luft unveränderliche Doppelsalze. Das Bleichlorür dagegen scheint damit keine Verbindung einzugehen.

Schwefel-

Schwefelbasisches Quecksilberchlorid, $HgCl + 2Hg$. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, so bildet sich in der ersten Periode der Zersetzung desselben ein weisser Niederschlag, der lange allgemein für Quecksilberchlorür, und von Taddei für eine Verbindung dieses Chlorürs mit Schwefel gehalten wurde. H. Rose zeigte aber, dass dieser Niederschlag eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid, d. h. eine basische Verbindung, ist, in welcher das Chlorid durch eine Schwefelbase in basisches Salz verwandelt ist, während es gewöhnlich die Sauerstoffbasen sind, welche die Haloïdsalze basisch machen. Das Schwefelquecksilber hat die Eigenschaft, sich auch mit andern Quecksilbersalzen verbinden zu können. — Die Verbindung bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt, und versucht man, sie abzufiltriren, so geht die Flüssigkeit milchig durch das Filtrum. Man muss ihr also Zeit lassen, sich abzusetzen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Digestion von frisch gefälltem Schwefelquecksilber (sublimirter Zinnober ist ohne Wirkung) mit einer Auflösung des Chlorids; hierbei wird das Schwefelquecksilber allmählig weiss, indem es alles Chlorid ausfällt. Die Verbindung bleibt auch beim Trocknen weiss. Beim Erhitzen sublimirt sich zuerst Chlorid und nachher Schwefelquecksilber. Kochendes Wasser, Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, selbst concentrirt, sind ohne Wirkung darauf. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, welches eine gewisse Menge der Verbindung suspendirt enthält, so verwandelt sich dieselbe am Ende gänzlich in Schwefelquecksilber. Von den Alkalien wird sie zersetzt, sie entziehen ihr das Chlor und lassen ein Quecksilber-Oxysulfuret zurück. Sie besteht aus 36,8 Th. Chlorid und 63,2 Sulfuret; das Quecksilber im letzteren verhält sich zu dem im ersteren wie 2 : 1.

Bromquecksilber. 1. Das *Bromür*, $HgBr$, fällt als ein weisses, unlösliches Pulver nieder, wenn man ein Bromür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt. Es ist bei anfangendem Glühen sublimirbar, und gleicht in allen Verhältnissen dem Chlorür.

Strontium - Quecksilberbromür entsteht, nach Löwig, wenn man eine Lösung von Bromstrontium mit Quecksilber-

bromür kocht. Für jedes Atom des ersteren werden 3 Doppelatome des letzteren aufgelöst, und beim Erkalten fällt wieder 1 Doppelatom nieder. Wird die filtrirte Flüssigkeit abgedampft, so setzt sie ein Salz in kleinen Krystallen ab, welches aus $SrBr + 2HgBr$ besteht. Diese Krystalle werden von reinem Wasser zersetzt, lassen dabei 1 Doppelatom Bromür ungelöst, und die Lösung enthält ein leicht lösliches Salz, welches nach dem Verdunsten anschiesst und $SrBr + HgBr$ ist.

2. *Quecksilberbromid*, $HgBr$. Man erhält es durch Behandeln von Quecksilber oder auch von Quecksilberbromür mit Wasser und Brom. Es ist im Wasser löslich und bildet farblose Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt sich. Im Alkohol ist es löslich. Von Schwefel- und Salpetersäure wird es zersetzt. Nach Löwig wird seine Auflösung im Sonnenlicht unter Fällung von Bromür zersetzt. Nach Berthemot unterscheidet sich das Bromid von dem Chlorid dadurch, dass es mit chromsaurem Kali keinen Niederschlag giebt. Vermöge dieser Verschiedenheit würde man sie in einem Gemenge quantitativ von einander scheiden können.

Basisches Quecksilberbromid entsteht, wenn das Bromid mit kaustischem Kali gefällt wird, ohne dass man aber den ganzen Quecksilbergehalt ausfällt, oder wenn seine Auflösung mit Quecksilberoxyd digerirt wird. Das basische Salz ist in kochendem Wasser etwas löslich, und schlägt sich beim Erkalten der Lösung als ein gelbes krystallinisches Pulver nieder. Im Alkohol ist es löslich. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt.

Schwefelbasisches Quecksilberbromid, $HgBr + 2\dot{H}g$. Es entsteht durch Behandeln des Bromids mit Schwefelwasserstoffgas, und hat die grösste Aehnlichkeit mit der vom Chlorid gebildeten analogen Verbindung. Es ist gelblich.

Doppelsalze von Quecksilberbromid. Aehnlich dem Chlorid verbindet sich das Quecksilberbromid mit anderen Bromüren zu krystallisirten Doppelsalzen, welche Krystallwasser enthalten und mit den entsprechenden Chlorid-Doppelsalzen die grösste Aehnlichkeit haben. Das *Kalium*-Doppelsalz ist, nach Bonsdorff, nach der Formel $KBr + 2HgBr + 2\dot{H}$ zusammengesetzt, und ausserdem scheint es noch ein zweites zu geben, welches nur halb so viel Quecksilberbromid enthält. Die

Doppelsalze mit den Chlorüren von *Natrium*, *Barium*, *Calcium*, und *Magnesium* schiessen beim Verdunsten in trockner Luft, oder unter einer Glasglocke über Schwefelsäure, in prismatischen Krystallen an, die in feuchter Luft zerfliessen. Calcium und Magnesium bilden zwei Salze in ungleichen Sättigungsgraden. Die mit Bromid völlig gesättigten zerfliessen nicht. Das völlig gesättigte Calciumsalz krystallisirt in glänzenden Octaëdern oder Tetraëdern, die in kaltem Wasser undurchsichtig weiss werden, sich aber in warmen auflösen und daraus unverändert anschiessen. Das völlig gesättigte Magnesiumsalz bildet breitblättrige Krystalle. Das *Mangansalz* krystallisirt in blassrothen, rasch zerfliesslichen Prismen. *Eisen* und *Zink* bilden prismatische, zerfliessliche Krystalle. Das Eisensalz ist gelblich und unklar. — *Ammonium-Quecksilberbromid*, $\dot{N}H^4\,\dot{B}r + Hg\,\dot{B}r$, entsteht durch Vermischung der einfachen Salze; auch durch Behandlung von Quecksilberbromür mit Bromammonium. In diesem Falle scheidet sich metallisches Quecksilber ab und das Bromür verwandelt sich in Bromid. Das Salz verhält sich im Uebrigen wie das entsprechende Chlorsalz. Auch durch Einwirkung von Salmiak wird das Quecksilberbromür in Bromid verwandelt.

Quecksilberbromid-Ammoniak entsteht durch Fällung von aufgelöstem Bromid mit Ammoniak. Es gleicht vollkommen dem Mercur. praecipit. albus. Ein Atomgewicht wasserfreies Bromid saugt, nach H. Rose, 1 einfaches Atomgewicht Ammoniak auf und verwandelt sich in ein weisses Pulver, welches sublimirbar ist, vom Wasser nicht gelöst, und von Kali, ohne Zersetzung, gelb gefärbt wird.

Jodquecksilber. 1. *Jodür*, $Hg\,\dot{I}$. Es bildet sich auf ganz analoge Weise wie das Chlorür. Am besten bereitet man es auf nassem Wege. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, welches beim Erhitzen roth wird. Im Sonnenlicht wird es noch dunkler. Beim raschen Erhitzen schmilzt es und sublimirt sich unverändert. Langsam erhitzt, zerfällt es in Jodid und in Quecksilber. In Jodkalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul ist es etwas löslich.

Quecksilberjodür-Jodid. Nach Boullay d. J. erhält man diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure, die mehr Oxyd als Oxydul enthält, mit Jodkalium fällt, und den Niederschlag bei gelinder Wärme mit

einer Kochsalz-Lösung digerirt. Diese löst Quecksilberjodid auf, und lässt ein gelbes Pulver zurück, welches das Jodür-Jodid ist. Auch kann man dasselbe erhalten, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit Jodkalium fällt, in welchem man zuvor halb so viel Jod aufgelöst hat, als das Salz bereits enthält. Das gelbe Jodür fällt dann sogleich nieder. Hat man zum Jodkalium zu viel Jod gefügt, so lässt sich das im Niederschlag enthaltene überschüssige Quecksilberjodid leicht durch Behandeln mit Alkohol ausziehen. In der Siedhitze wird diese Verbindung zersetzt in Quecksilberjodid und in Quecksilber. Man kann diese Verbindung betrachten entweder als ein Doppeljodür, in welchem das Jodür eben so viel Quecksilber, als das Jodid enthält, $= \dot{Hg}\ddot{I} + 2Hg\ddot{I}$, oder als ein einfaches Jodür, in welchem das Metall mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Jod als im Jodür verbunden ist, $= \dot{Hg}\ddot{I}^3$.

2. *Quecksilberjodid*, $Hg\ddot{I}$. Man kann es durch unmittelbare Vereinigung hervorbringen, wenn man Jod und Quecksilber in richtigem Verhältniss zusammenreibt und das Gemisch während des Reibens mit ganz wenigem starken Alkohol feucht hält. Setzt man zu viel davon hinzu, so wird das Gemisch leicht warm und es dunstet Jod ab. Man erhält es ferner durch Fällung eines aufgelösten Quecksilberoxydsalzes mit einer Auflösung von Jodkalium, wobei es als ein lebhaft scharlachrothes Pulver niederfällt. Krystallisirt erhält man es auf nassem Wege, nach Mitscherlich, wenn man es in einer nicht zu concentrirten, kochendheissen Lösung von Jodkalium, bis zur völligen Sättigung der Flüssigkeit, auflöst und dann langsam erkalten lässt, wobei sich ein Theil des Jodids in schönen rothen Krystallen absetzt, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, die aber durch starke Abstumpfung der Spitzen Tafeln bilden. Es ist leicht schmelzbar und sublimirt sich in rhomboïdalen, tafelförmigen Krystallen, die Anfangs gelb sind und beim Erkalten roth werden. Sublimirt man eine etwas grössere Menge, so erhält man Gruppen von ziemlich grossen, schwefelgelben Krystallen, die, nach Hayes, ihre Farbe nicht an der Luft und selbst nicht im Sonnenlicht verändern; ritzt man sie aber an einem Punkte mit einer feinen Spitze oder drückt sie daselbst stark, so fangen sie an, von diesem Punkte aus roth zu werden, indem sich dann diese Farben-Veränderung bis zu den ent-

ferntesten Punkten der Krystalle fortsetzt. Diese Veränderung ist jedoch zugleich mit einer Veränderung in der Krystall-Aggregation verbunden. Das Jodid ist nämlich dimorph. Die durch Sublimation gebildeten gelben Krystalle haben ein gerades rhombisches Prisma zur Grundform, und die Farben-Veränderung besteht in der inneren Umsetzung der kleinsten Theilchen in die Form, welche den auf nassem Wege gebildeten Krystallen eigenthümlich ist. Oft lassen sich die gelben Krystalle nicht so langsam abkühlen, dass sie nicht schon bei der Abkühlung roth werden. Das geschmolzene Jodid ist gelb, selbst nach dem Erstarren, es wird aber noch vor dem Erkalten roth. Nach Saladin wird das Jodid von 150 Th. Wasser aufgelöst. Brandes dagegen hat gefunden, dass eine Auflösung von 1 Gran Jodkalium in 6000 Gran Wasser mit Quecksilberchlorid noch eine deutliche rothe Trübung giebt; war es aber in 10,000 Gran Wasser aufgelöst, so entstand keine Unklarheit. — Das Quecksilberjodid ist, besonders mit Hülfe von Wärme, sowohl in Alkohol als in Säuren löslich, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung. Nach Boullay d. J. löst concentrirte Jodwasserstoffsäure das Jodid in einer solchen Proportion auf, dass das Quecksilbersalz doppelt so viel Jod, als die Säure enthält. Diese Verbindung kann aber nur in flüssiger Form erhalten werden, und Wasser schlägt daraus die Hälfte des aufgelösten Jodids nieder.

Schwefelbasisches Quecksilberjodid, $HgI+2\dot{H}g$. Diese Verbindung entsteht, wenn das Jodid mit Schwefelwasserstoff-Wasser behandelt wird. Sie ist gelb und bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt.

Doppelsalze von Quecksilberjodid. Das Quecksilberjodid bildet mit den anderen Jodüren eine eben so ausgedehnte Reihe von Doppelsalzen, wie das Chlorid mit andern Chlorüren. Diese Doppeljodide sind von Boullay d. J. untersucht worden. Die Verbindung kann in drei verschiedenen Proportionen statthaben; die beiden Jodüre enthalten nämlich darin gleiche Mengen Jod, oder das Quecksilbersalz enthät 2- oder 3mal so viel als das andere Jodür, das heisst, 1 At. Jodür ist mit 1, 2 oder 3 At. Jodid verbunden. Die mittlere Verbindung scheint im Allgemeinen die beständigste und am leichtesten krystallisirbare zu sein. Das *Kaliumsalz* von dieser Sättigungs-

stufe krystallisirt in 4seitigen Prismen von schwefelgelber Farbe. Eben so sieht das *Ammoniumsalz* aus.

Quecksilberjodid-Ammoniak, $HgI + NH^3$, entsteht, nach H. Rose, wenn das Jodid der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetzt wird. Es ist weiss, verliert aber in der Luft sein Ammoniak und wird roth.

Doppelsalze des *Quecksilberjodids* mit *Chlorüren*. Das Quecksilberjodid verbindet sich auch mit Chlorüren. Eine concentrirte und siedende Auflösung von Chlorkalium löst 0,584 vom Gewicht des aufgelösten Salzes Quecksilberjodid auf. Das Quecksilberjodid löst sich auch in Chlorwasserstoffsäure und in einer heissen Auflösung von Quecksilberchlorid auf; beim Erkalten der letzteren Flüssigkeit scheidet sich, nach Boullay, ein gelber Niederschlag ab, der aus 37,63 Th. Chlorid und 62,37 Th. Jodid besteht, $= HgI + HgCl$. Durch Sättigung einer bis zum Sieden erhitzten Quecksilberchlorid-Auflösung mit Jodid erhielt Liebig weisse, dendritische Krystalle, worin das Jodid mit doppelt so viel Chlorid als in dem gelben Salz verbunden war, $= HgI + 2HgCl$.

Fluorquecksilber. 1. *Fluorür*, HgF. Es konnte noch nicht mit Sicherheit hervorgebracht werden. Wird ein Gemisch von Calomel und Fluornatrium in einem Glaskolben erhitzt, so erhält man ein weisses Sublimat, welches sowohl Fluor als Chlor enthält. Fluorwasserstoffsäure trübt nicht salpetersaures Quecksilberoxydul, bei dem Abdampfen entweicht die Wasserstoffsäure und das salpetersaure Salz schiesst unverändert an.

2. *Quecksilberfluorid*, HgF. Es bildet sich, wenn man Quecksilberoxyd oder dessen Hydrat mit Fluorwasserstoffsäure übergiesst, wovon es in ein hell orangegelbes Pulver verwandelt wird, welches, bei Zusatz von mehr Wasser, sich auflöst, und durch Abdampfung der Auflösung in dunkelgelben prismatischen Krystallen erhalten werden kann. Das krystallisirte Salz wird von Wasser in eine saure Auflösung und in ein schön gelbes basisches Salz verwandelt, welches dem basischen schwefelsauren ähnlich ist. Die Auflösung giebt wiederum dieselben Krystalle, wenn die freie Säure bei dem Abdampfen entweicht. In Platingefässen kann das Salz in kleinen, hellgelben Krystallen sublimirt werden, das Platin aber wird davon angegriffen und es bildet sich eine braune Masse,

die von Chlorwasserstoffsäure mit brauner Farbe aufgelöst wird, und mit kaustischem Ammoniak einen braunen Niederschlag giebt. Dieser raucht bei dem Glühen weg, mit Hinterlassung von etwas Platin; er scheint ein Doppelsalz zu sein. Wird das Quecksilbersalz in Glas sublimirt, so erhält man Quecksilber und Fluorkieselgas.

Schwefelbasisches Quecksilberfluorid, $HgF + 2\dot{H}g$. Es bildet einen weissen schweren Niederschlag, der entsteht, wenn man in die Auflösung des Fluorids Schwefelwasserstoffgas leitet. Bei starkem Austrocknen verliert es ein wenig Wasser und wird gelb; in Berührung mit Wasser wird es aber wieder weiss. Mit kochendem Wasser behandelt, giebt es an dieses das Fluorür ab, und das Schwefelmetall bleibt ungelöst.

Ammonium - Quecksilberfluorid ist ein weisses, pulverförmiges, unauflösliches Doppelsalz.

Kiesel - Fluorquecksilber. 1. *Kiesel - Quecksilberfluorür*, $3HgF + 2SiF^3$, erhält man, wenn das frisch bereitete, noch nasse Oxydul mit Kieselfluorwasserstoffsäure digerirt wird, wobei sich die Farbe des Oxyduls in eine blassstrohgelbe verwandelt. Ein Theil des Salzes löst sich in der freien Säure auf und lässt sich durch Abdampfen in kleinen Krystallen erhalten. Es ist, auch ohne Ueberschuss von Säure, etwas in Wasser auflöslich. Die Auflösung hat einen schwachen Metallgeschmack und wird stark von Chlorwasserstoffsäure gefällt.

2. *Kiesel - Quecksilberfluorid*, $3HgF + 2SiF^3$, ist nur in einem Ueberchuss von Säure auflöslich. Bei dem Abdampfen schiesst es in kleinen, nadelförmigen, schwach gelblichen Krystallen an. Es wird von Wasser zersetzt, das ein saures Salz aufnimmt und ein basisches in Gestalt eines gelben Pulvers abscheidet. Die saure Auflösung bildet nach freiwilligem Abdampfen einen Syrup, der erst nach Abdampfung in der Wärme anschiesst. Bei der Destillation entweicht Fluorkieselgas, und darauf wird das Glas von dem zurückbleibenden Fluorid zersetzt. Das gelbe basische, durch Wasser erhaltene Salz wird von Ammoniak schwarz, aber bei Zusatz von Wasser wieder hell.

Quecksilbercyanid, $HgCy$. Nur dieses allein ist bekannt. Wird das Oxydul mit Cyanwasserstoffsäure übergossen, so

entsteht Cyanid, und es scheidet sich Quecksilber metallisch ab. Man erhält es auf folgende Art: 2 Th. gutes und fein gepulvertes Berlinerblau kocht man mit 1 Th. Quecksilberoxyd und 8 Th. Wasser, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe erhält. Es wird dann filtrirt und darauf zur Krystallisation abgedampft. Bei dieser Gelegenheit vertauschen das Quecksilber und das Eisen unter einander das Cyan und den Sauerstoff, indem sich das Eisen auf Kosten des Quecksilberoxyds oxydirt, und diesem sein Cyan abgiebt. Die filtrirte Auflösung, welche das Cyanquecksilber enthält, ist jedoch nicht ganz eisenfrei. Man muss sie mit etwas Quecksilberoxyd digeriren, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Dann filtrirt man die Flüssigkeit und mischt sie, zu völliger Sättigung, mit Cyanwasserstoffsäure. Diese letztere (bekanntlich lässt sie sich nicht lange aufbewahren) erhält man zu diesem Endzweck auf die Weise, dass man unter beständigem Umrühren durch die Flüssigkeit einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet, bis sie nach Cyanwasserstoffsäure zu riechen anfängt, und dieser Geruch nicht wieder verschwindet, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt. Man filtrirt sie alsdann und verdunstet bis zur Krystallisation. Nach Liebig bedarf es dieses Umwegs nicht, wenn man die durch Digestion von Quecksilberoxyd mit Berlinerblau erhaltene Lösung im Wasserbad zur Trockne verdunstet; das Salz löst sich dann eisenfrei auf und giebt nach dem Verdunsten reine Krystalle von neutralem Cyanid. Winkler giebt folgende Bereitungsmethode an: Man destillirt ein Gemisch von 15 Th. gepulvertem Kaliumeisencyanür mit 13 Th. concentrirter Schwefelsäure und 100 Th. Wasser bis zur Trockne, nachdem man 30 Th. Wasser in der Vorlage vorgeschlagen hat. Von der überdestillirten Cyanwasserstoffsäure nimmt man eine Portion ab, und vermischt die übrige mit 16 Th. fein gepulvertem Quecksilberoxyd, womit man sie so lange bewegt, bis ihr Geruch gänzlich verschwunden ist. Man decantirt alsdann, und giesst in die Flüssigkeit die zurückgestellte Portion Cyanwasserstoffsäure, wodurch das etwa gebildete basische Salz gesättigt wird. Durch dieses Verfahren erhält man 12 Theile Quecksilbercyanid, und ausserdem als Nebenprodukt noch 5 Theile reines Berlinerblau, wenn man den Rückstand in der Retorte mit Wasser auswäscht.

Das Quecksilbercyanid krystallisirt in rechtwinkligen 4seitigen Prismen, die bald durchsichtig, bald undurchsichtig sind und kein Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen wird es zersetzt in Cyangas und in Quecksilber, wie bereits bei der Darstellung des Cyans erwähnt worden ist. In Alkohol ist es wenig löslich; von Wasser wird es leicht gelöst, und von kochendem in viel grösserer Menge als von kaltem. Es hat vollkommen den Geschmack eines Quecksilberoxydsalzes, und äussert, innerlich genommen, dieselben giftigen Wirkungen. Füllt man eine Glocke über Quecksilber mit Cyanwasserstoffsäuregas, welches man vorher, um allzuheftige Wirkung zu vermeiden, mit einem anderen Gas verdünnt hat, und bringt nachher etwas Quecksilberoxyd hinein, so verbindet sich das Quecksilber sogleich mit dem Cyan, und es bildet sich vom Sauerstoff des Oxyds und dem Wasserstoff der Säure Wasser, welches Wasser von der Hitze, welche durch die Verbindung entsteht, verflüchtigt und auf der gläsernen Glocke in Tropfen condensirt wird. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zu Cyan ist so stark, dass sein Oxyd alle Cyanmetalle, sogar Cyankalium zerlegt, und das Kali in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Diese Verbindung wird von keiner Sauerstoffsäure, sondern nur von Wasserstoffsäuren zerlegt. Von Salpetersäure wird sie aufgelöst, ohne zersetzt zu werden. Uebergiesst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so schwillt sie zu einer kleisterähnlichen Masse an, die einen schwachen Geruch nach Cyanwasserstoffsäure hat, und wenn sie erhitzt wird, schwefelsaures Quecksilber bildet; das Cyan wird dabei auf Kosten der Säure zersetzt, und es entsteht Ammoniak, schwefligsaures Gas und kohlensaures Gas. Wird die kleisterartige Masse mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, so löst sich ein kleiner Theil davon in der Schwefelsäure auf; mischt man darauf diese Säure mit etwas Wasser, so trübt sie sich, und wenn man mehr davon zugiesst, wird sie wieder klar. Die Erklärung hiervon ist die, dass sich das Cyanquecksilber mit der Schwefelsäure zu einem Salze verbindet, welches in concentrirter Schwefelsäure auflöslich ist, aber durch Verdünnung wieder abgeschieden wird. Von mehr Wasser wird diese Verbindung zersetzt und das Cyanquecksilber löst sich im Wasser auf.

Dreifach-basisches Quecksilbercyanid, $HgCy + 3Hg$.

Es bildet sich, wenn man eine Auflösung von Quecksilbercyanid mit Quecksilberoxyd digerirt, welches davon in bedeutender Menge aufgelöst wird. Nach Kühn werden 3 Atome Oxyd auf 1 At. Cyanid aufgenommen. Die Auflösung reagirt alkalisch; beim Verdunsten bildet das Salz kleine nadelförmige Krystalle, die etwas leichter als das neutrale Salz löslich sind. Bei der Destillation giebt es Cyanwasserstoffsäure, Wasser, Cyanammonium und Kohlensäuregas. — Es scheint ausserdem ein noch basischeres Salz zu geben, welches sehr schwer auflöslich ist, und beim Erhitzen sich mit einer Art Detonation zersetzt.

Kalium-Quecksilbercyanid. Es wird durch Auflösen von Cyanquecksilber in Cyankalium und Abdampfen erhalten. Es schiesst in weissen, durchsichtigen, octaëdrischen Krystallen an. Beim Erhitzen decrepitirt es stark, schmilzt zu einem braunen Liquidum, und giebt Cyangas und Quecksilber.

Quecksilbercyanid-Ammoniak, entsteht, nach H. Rose, wenn man das Cyanid Ammoniakgas absorbiren lässt. Es ist in Wasser löslich. In der Luft oder bei gelindem Erhitzen geht das Ammoniak weg.

Das Quecksilbercyanid hat überhaupt eine ausgezeichnete Neigung, sich zu Doppelsalzen zu verbinden, nicht allein mit andern Cyanüren, sondern auch mit Chlorüren, Bromüren, Jodüren und selbst Sauerstoffsalzen, von welchen Verbindungen bis jetzt nur einige zufällig bekannt geworden sind. Wahrscheinlich wird es bei Versuchen, dergleichen hervorzubringen, mit leichter Mühe glücken, eine grosse Anzahl derselben zu erhalten. Die wenigen, die man bis jetzt beobachtet hat, will ich in der Kürze beschreiben.

Quecksilbercyanid mit Chlorkalium, $HgCy + KCl + \dot{H}$, entsteht, nach Desfosses, wenn 1 Theil Cyankalium und 3 Th. Quecksilberchlorid zusammen in Wasser aufgelöst werden, beim Verdunsten schiesst die Verbindung in kleinen weissen Blättchen an. Man kann sie auch durch unmittelbare Vermischung der beiden einfachen Salze erhalten. Gewöhnlich ist sie gemengt mit einem aus dem Cyanid und ameisensaurem Kali gebildeten Doppelsalze, welches sich zugleich bildet und Ursache ist, dass, wenn das Salz durch Glühen zer-

stört wird, das zurückbleibende Chlorkalium kohlensaures Kali enthält.

Quecksilbercyanid mit Bromüren. Diese Verbindungen sind von Berthemot beschrieben worden. Man erhält sie durch Vermischen der Auflösungen und Abdampfen. *Quecksilbercyanid-Bromkalium*, K Br + 2Hg Cy + 4H, krystallisirt aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in grossen, dünnen, perlmutterglänzenden Schuppen. In Alkohol ist es etwas löslich. Von Salpetersäure wird es in salpetersaures Kali, Quecksilberbromid und Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Das *Natriumsalz*, Na Br + 2Hg Cy + 3H, ist leicht löslich, krystallisirt in dünnen, silberweissen Nadeln, die in der Luft unklar werden; ist in Alkohol löslich. Das *Bariumsalz*, Ba Br + 2Hg Cy + 6H, krystallisirt in dünnen, rechtwinkligen Blättern; ist in Wasser und Alkohol löslich. Das ganz gleich zusammengesetzte *Strontiumsalz* bildet rhomboïdale Blätter, ist in Alkohol und Wasser löslich, und verwittert in der Luft, mit Beibehaltung der Form.

Quecksilbercyanid mit Jodkalium. Dieses Doppelsalz ist in Wasser wenig löslich und entsteht, wenn man die gesättigten Auflösungen mit einander vermischt. Es schlägt sich in glänzenden Blättchen nieder, die nach dem Trocknen einen dem polirten Silber ähnlichen Glanz haben. Sie werden grösser, wenn man die Auflösungen heiss mit einander vermischt, aber schöner, wiewohl kleiner, wenn man die wässrige Auflösung des Cyanürs nach und nach in eine Auflösung des Jodürs in Alkohol giesst. Das Doppelsalz ist in 16 Theilen kaltem Wasser und in 96 Theilen kaltem Alkohol löslich. Nach Liebig kann seine Zusammensetzung durch K I + 2Hg Cy ausgedrückt werden.

Quecksilbercyanid mit chromsaurem Kali. Beide Salze verbinden sich bei dem Abdampfen ihrer vermischten Auflösungen zu einem Doppelsalz, welches in länglichen, blättrigen, in der Luft unveränderlichen, gelben Krystallen anschiesst. In Wasser ist es leicht löslich. Beim Erhitzen entzündet es sich und brennt. Stärkere Säuren entwickeln daraus Cyanwasserstoffsäure. Es wird nicht von Alkalien, wohl aber von Erd- und Metall-Salzen zersetzt, welche daraus chromsaure Verbindungen niederschlagen. Ausser dem chromsauren Kali konnte

kein anderes chromsaures Salz auf diese Art mit Quecksilbercyanid verbunden werden.

Quecksilbercyanid mit ameisensaurem Kali, $\dot{K}\bar{F} + Hg\text{-}\dot{C}y$. Nach Winkler erhält man dieses Doppelsalz, wenn man 2 Th. ameisensaures Kali und 3 Th. Cyanid in Wasser löst und bei gelinder Wärme verdunstet. Es setzt sich in glasglänzenden Blättchen ab. Es ist sehr leicht pulverisirbar, und in Wasser sehr löslich.

Schwefelcyanquecksilber. 1. *Sulfocyanür*, $\dot{H}g\text{-}\dot{\dot{C}}y$. Man erhält es, wenn die Auflösung des folgenden mit einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd erhitzt wird, wobei es sich als ein citronengelbes, nicht krystallinisches, in Wasser unauflösliches Pulver absetzt. Man erhält es auch, wenn Cyanquecksilber, mit $\frac{1}{5}$ Schwefel in kleinen Stücken gemischt, bei einer langsam vermehrten Hitze destillirt wird. Mischt man die Masse gut zusammen, so bläht sie sich während der Zersetzung so stark auf, dass die Oeffnung des Gefässes davon verstopft wird. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich die Hälfte des Cyans mit Schwefel und Quecksilber zu Sulfocyanür und die andere Hälfte wird theils ausgetrieben, theils vom Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Stickgas zersetzt. Nachdem der Schwefel abdestillirt ist, bleibt das Sulfocyanür in der Retorte zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch dieses zersetzt, und giebt Zinnober und Cyangas. Wird es in kleiner Quantität einer schnell eintretenden Hitze ausgesetzt, z. B. in einer unten zugeblasenen Glasröhre, so wird ein Theil unverändert als halbdurchsichtige, krystallinische, citronengelbe Masse sublimirt. Kocht man das Sulfocyanür mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so wird eine kleine Menge davon in der Säure aufgelöst, die von zugegossenem Wasser wieder ausgefällt wird. Von Königswasser wird es nicht angegriffen, wenn es nicht aus concentrirten Säuren bereitet ist, in welchem Falle es sich sehr langsam zersetzt, und wenn die Säure, nachdem es eine Weile gekocht hat, mit kaltem Wasser verdünnt wird, so schlägt sich immer eine Portion des Sulfocyanürs daraus unzersetzt nieder. Diese Indifferenz, wenn ich es so nennen darf, bei der Einwirkung so oxydirender Säuren ist sehr bemerkenswerth, da doch ein jeder der Bestandtheile für sich oxydirt werden

würde. Nach Wöhler erhält man durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelcyankalium einen weissen Niederschlag, der sowohl durch Schwefelwasserstoff als Chlorwasserstoffsäure, selbst im gasförmigen Zustand, unter Bildung von Schwefelcyanwasserstoffsäure zersetzt wird. Erhitzt man ihn nach dem Trocknen, so bläht er sich plötzlich unter Entwickelung von Stickgas, Schwefelkohlenstoff- und Quecksilberdampf zu einer voluminösen, schaumigen, aus graphitähnlichen Blättchen bestehenden Masse auf, die noch Cyan enthält, die weder von kochendem Kali noch von den meisten Säuren angegriffen wird, und sich beim weiteren Erhitzen in Zinnober verwandelt.

Quecksilber-Sulfocyanid, $\dot{Hg}\,\ddot{C}y$, erhält man, wenn Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd gehörig neutralisirt, und die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird. Es schiesst sehr langsam in strahligen Krystallen an, von scharfem, metallischem Geschmack. Bei der Destillation wird es zersetzt, und giebt bei der ersten Einwirkung der Hitze sein Schwefelcyan ab, welches auf Kosten des Wassergehalts der Krystalle zersetzt wird. Es entsteht dabei kohlensaures Ammoniak, Stickgas, Schwefelkohlenstoff und Cyangas, und es bleibt eine gelbe oder bräunliche Substanz in der Retorte zurück, welche das Sulfocyanür ist.

B. Sauerstoffsalze von Quecksilber.

1. Quecksilberoxydulsalze.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{S}$. Man erhält es, wenn 1 Th. Quecksilber bis zur anfangenden Gasentwickelung mit $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure erhitzt, und die Digestion in dem Augenblicke unterbrochen wird, wenn sich das Quecksilber in ein weisses Pulver verwandelt hat. Hierbei muss man genau verhüten, dass sich die Temperatur nicht bis zur Siedhitze der Säure erhöhe, weil sich dann zugleich eine Portion Oxydsalz bildet. Man spült die Salzmasse mit etwas kaltem Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. Dieses Salz ist im Wasser schwer auflöslich, braucht zu seiner Auflösung 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Wasser, und schiesst daraus in prismatischen Krystallen an. In verdünnter Schwefelsäure ist es auflöslich,

und aus dieser Auflösung soll, nach Fourcroy, ein saures Salz krystallisiren. Aus einer kochendheissen Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul schlagen kaustische Alkalien ein graues, basisches Oxydulsalz nieder. Setzt man einen Ueberschuss von Alkali zu, so erhält man reines Oxydul.

Schwefligsaures Quecksilberoxydul scheint nicht existiren zu können. Schweflige Säure bildet mit dem Oxyde schwefelsaures Oxydul, und eine diesem Salze zugesetzte grössere Menge schwefliger Säure reducirt das Oxydul zu Metall. Dasselbe geschieht, wenn man ein Quecksilberoxydulsalz mit unterschwefligsaurem Kali behandelt, wodurch augenblicklich Schwefelquecksilber gebildet wird. Auch wenn die Flüssigkeit nur ein 100,000 Th. von salpetersaurem Quecksilberoxydul enthält, so nimmt sie vom Schwefelquecksilber eine braune Farbe an, wenn das unterschwefligsaure Salz zugesetzt wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. 1. *Neutrales*, $\dot{Hg}\,\ddot{\dot{N}}$. Es wird, nach Mitscherlich d. J. erhalten durch Auflösung von Quecksilber in kalter, überschüssiger Salpetersäure, oder durch Auflösung des folgenden, krystallisirten, basischen Salzes in Salpetersäure. Es schiesst leicht in farblosen Krystallen an. In wenig Wasser löst es sich bei dem Erhitzen ohne Zersetzung auf, in viel Wasser dagegen zerfällt es in saures und in ein unauflösliches basisches Salz, was durch einen kleinen Zusatz von Säure verhindert wird. Es enthält nach Mitscherlich d. J., 6,37 Proc. oder 2 Atome Wasser.

2. *Halb-Basisches*, $\dot{Hg}^3\ddot{\dot{N}}^2$ $(= 2\dot{Hg}\,\ddot{\dot{N}} + \dot{Hg})$, wird durch Behandlung von viel Metall mit verdünnter Säure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, wobei sich zuerst das neutrale Salz bildet, oder durch Erwärmung des Oxyduls mit der Auflösung des neutralen Salzes. Es krystallisirt leicht in grossen, durchsichtigen Prismen. In wenig Wasser ist es bei dem Erwärmen ohne Zersetzung auflöslich, mit mehr zersetzt es sich. Es enthält 3,52 Procent oder 3 Atome Wasser. Die Sauerstoff-Menge des Oxyduls verhält sich zu der der Säure wie 3 : 10 oder wie $1\frac{1}{2} : 5$. Dieses Salz hat Mitscherlich d. J. aufgefunden. — Andere basische Verbindungen, die man durch Zusatz von Alkalien zur Auflösung dieser beiden Salze oder durch Behandlung der Krystalle mit Wasser erhält,

sind, nach Mitscherlich d. J., Gemenge von verschiedenen Sättigungsstufen mit einander und mit Oxydul. Mit Sicherheit kann auf diese Art keine bestimmte Verbindung erhalten werden. Bei Behandlung mit Wasser oder Alkalien entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, der dann eine hellgraue, und zuletzt eine dunkelgraue Farbe annimmt. Bei überschüssig zugesetztem Alkali wird ein reines Oxydul abgeschieden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak (*Merc. solubilis Hahnemanni*), erhält man durch Zusatz von Ammoniak zur Auflösung der vorigen Salze. Bei Zusatz von zu viel Ammoniak wird das schwarze Pulver graulich weiss; untersucht man die überstehende Flüssigkeit, so findet man Oxyd darin, und bei Erwärmung des Niederschlags oder durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Die grössere Verwandtschaft, welche das salpetersaure Ammoniak, worin salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak löslich ist, zu dieser Verbindung hat, bewirkt also, dass das Oxydul in Oxyd und Metall zerfällt. Aus diesem Grunde darf man nie concentrirtes Ammoniak zur Auflösung setzen, weil dann an einem Punkte der Flüssigkeit Ueberschuss von Ammoniak stattfindet, und die oben angeführte Zersetzung an diesem Punkte eintritt. Will man sich daher diese Verbindung rein verschaffen, so darf man nur sehr verdünntes Ammoniak anwenden, und dieses zum Oxydulsalze nur unter beständigem Umrühren so lange hinzusetzen, als die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt. Dieses Salz besteht nach Mitscherlich d. J. aus 1 Atom Ammoniak, 1 At. Salpetersäure und 3 At. Oxydul, ohne Wasser, $\dot{N}H^3\ddot{\dot{N}} + 3\dot{H}g$. Mischt man eine grössere Menge Ammoniak zu der vom schwarzen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der, nach Soubeiran, weder in kaltem noch in kochendem Wasser löslich ist. Dagegen wird er von Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, woraus ihn die Alkalien wieder niederschlagen. Von Ammoniak wird er in ziemlich grosser Menge aufgelöst. Schwefelwasserstoff scheidet daraus Quecksilbersulfuret ab. Nach Soubeiran enthält er 1 At. Oxydul mehr, als die vorhergehende Verbindung, $\dot{N}H^3\ddot{\dot{N}} + 4\dot{H}g$.

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul. Das neutrale ist noch nicht bekannt. Ein *basisches* Salz bildet sich durch lange fortgesetztes Kochen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einem Ueberschuss von Quecksilber, wobei die Flüssigkeit allmählig dunkelgelb wird. Ferner erhält man dasselbe, wenn man das salpetersaure Oxydulsalz gelinde erhitzt, oder wenn man es über metallischem Quecksilber bei einer mit Behutsamkeit angewandten Hitze schmilzt. Das basische Salz ist ein citrongelbes, im Wasser wenig lösliches Pulver.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}^2\ddot{P}$, wird als ein weisses, auch in überschüssiger Phosphorsäure unauflösliches, krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Es wird in der Hitze zersetzt, und die Phosphorsäure bleibt mit einem sehr geringen Quecksilbergehalt zurück.

Phosphorigsaure Quecksilbersalze können nicht existiren, weil die phosphorige Säure nicht allein die Oxyde des Metalls zersetzt, sondern auch alle seine Salze, und das Quecksilber in metallischer Form abscheidet.

Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{\dot{C}}l$, krystallisirt in kleinen, concentrisch vereinigten Nadeln; ist in der Luft unveränderlich.

Chlorsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{\dot{C}}l$, erhält man durch Auflösung des Oxyduls in der Säure. Es bildet schwer auflösliche, krystallinische, hellgelbe Körner. Erhitzt wird es mit Verpuffung zersetzt, und giebt Sauerstoffgas und Quecksilberchlorid.

Bromsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{B}r$, schlägt sich als ein hellgelbes unauflösliches Pulver nieder.

Jodsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{I}$, ist unauflöslich und weiss.

Kohlensaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{C}$, erhält man, wenn das salpetersaure Oxydulsalz mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag geschieht ohne Aufbrausen und hat eine weisse Farbe, aber im Kochen entwickelt er Kohlensäure und wird grau. In kohlensäurehaltigem Wasser sowohl, als auch in einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, lässt es sich auflösen.

Essig-

Essigsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\bar{A}$, wird am leichtesten erhalten, durch Vermischung der heissen Auflösungen von salpetersaurem Oxydulsalz und essigsaurem Kali. Bei dem Erkalten schiesst das Salz in feinen, leichten, glänzenden Schuppen an, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist in kaltem Wasser kaum auflöslich und mit heissem zersetzt es sich theilweise, indem Quecksilber ungelöst bleibt und sich ein Gemenge von Oxydul- und Oxydsalz mit überschüssiger Säure auflöst.

Oxalsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{C}$, wird erhalten, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit oxalsaurem Alkali niedergeschlagen wird. Es ist ein weisses, im Wasser beinahe unauflösliches Pulver, welches erhitzt, oder selbst nur durch einen Schlag, mit einer kleinen Explosion zersetzt wird.

Oxalsaures Kali - Quecksilberoxydul, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{Hg}\ddot{C}$, wird durch Auflösung des Quecksilberoxyduls in dem sauren Kalisalze erhalten. Es schiesst in schiefen Prismen an.

Borsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{B}^2$, erhält man, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Oxydulsalz mit einer Boraxauflösung vermischt und das Gemenge abgedampft wird; das borsaure Salz schiesst dann in kleinen glänzenden Schuppen an. Von Salmiak wird es leicht aufgelöst. Borsäure allein schlägt nichts nieder, selbst nicht aus einer concentrirten Quecksilberauflösung in Salpetersäure.

Weinsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\bar{T}$, lässt sich nur schwierig auflösen und krystallisirt in weissen, glänzenden Schuppen.

Weinsaures Kali - Quecksilberoxydul, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Hg}\bar{T}$. Carbonell und Bravo geben darüber an, dass es mit dem sauren Kalisalz sowohl vom Oxydul als vom Oxyd gebildet werde, indem letzteres, zu Oxydul reducirt, ein wenig Weinsäure unter Entwickelung von Kohlensäuregas zerstört, und die Flüssigkeit dabei alkalisch wird. Aus der gesättigten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten ein Theil des Doppelsalzes ab; dampft man sie aber ab, so erhält man eine gummiähnliche, zerfliessliche Masse von graulicher Farbe und metallischem Geschmack. Von Alkali wird sie nicht zersetzt. Auch soll sie angeblich weder von Schwefelwasserstoff noch von Sulfhydraten zersetzt werden.

Brenzweinsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}_p\bar{T}$, bildet einen weissen Niederschlag.

Citronensaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\bar{C}$, ist ein schwer auflösliches, weisses Pulver, welches von Salpetersäure leicht aufgelöst und durch Glühen zersetzt wird.

Aepfelsaures Quecksilberoxydul kennt man nicht.

Brenzäpfelsaures Quecksilberoxydul ist ein weisser Niederschlag.

Ameisensaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\bar{F}$. Nach den Untersuchungen von Göbel löst Ameisensäure Quecksilberoxyd auf, wenn sie wohl mit einander vermischt werden und man keinen Säure-Ueberschuss anwendet, und diese Auflösung enthält ein Oxydsalz, welches jedoch nicht in fester Form darstellbar ist, und selbst in dieser Auflösung sich bald zersetzt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Absetzung von Krystallschuppen von ameisensaurem Quecksilberoxydul, mit denen sich die ganze Flüssigkeit erfüllt. Wird die saure Flüssigkeit von diesen ausgepresst, so kann sie zur Bereitung von noch mehr Oxydulsalz angewendet werden. Wird die Flüssigkeit gelinde erwärmt, bis sich Kohlensäuregas zu entwickeln anfängt, so geht die Umwandlung in Oxydulsalz um so rascher vor sich. Das ameisensaure Quecksilberoxydul bildet weisse, atlasglänzende Krystallschuppen, die reguläre, sechsseitige Tafeln sind; es muss im Dunkeln und sehr rasch getrocknet werden, weil es im feuchten Zustande und durch den Einfluss des Tageslichts unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt wird. In trocknem Zustande geschieht diess nur sehr langsam. Bei $+17^0$ bedarf es 520 Th. Wasser zur Auflösung; in warmen Wasser ist es viel löslicher, fängt aber dabei an, zersetzt zu werden, und in der Siedhitze ist diese Zersetzung so vollständig, dass alles Quecksilber metallisch niedergeschlagen wird, und die Flüssigkeit dann nur Ameisensäure enthält. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich Kohlensäuregas, und es wird die Hälfte der Ameisensäure zerstört.

Knallsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\dot{C}y$, erhält man, wenn eine Lösung von knallsaurem Zinkoxyd oder Baryt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt wird. Der Nieder-

schlag ist eisengrau; er explodirt schwach, ungefähr so wie Pulver abbrennt.

Selenigsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{Se}$, wird erhalten, sowohl wenn die Säure in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eingetropft wird, als auch durch doppelte Zersetzung. Es bildet ein weisses, im Wasser unauflösliches Pulver. Bei dem Erhitzen schmilzt es und giebt eine braune Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Bei einer grösseren Hitze geräth sie in's Kochen und destillirt in dunkelen Tropfen über, die nach dem Erkalten eine bernsteingelbe Farbe annehmen und gewöhnlich durchsichtig werden. Von kaustischem Kali wird es mit Hinterlassung von Oxydul zersetzt; es wird von Chlorwasserstoffsäure zerlegt, es löst sich Quecksilberchlorid und selenige Säure in der Flüssigkeit auf, und es bleibt reducirtes Selen unaufgelöst zurück.

Tellursaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{Te}$. Es bildet ein gelblichbraunes Pulver; man erhält es, wenn man feines Pulver von krystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul mit einer Lösung von neutralem tellursauren Kali übergiesst. Löst man das salpetersaure Salz in Wasser auf, so ist die Lösung sauer. Bei Eintropfung des Kalisalzes entsteht im ersten Augenblick die Farbe des neutralen Salzes, die aber bald in Blassgelb übergeht, was die Bildung von zweifachsaurem Salze anzuzeigen scheint.

Tellurigsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{Te}$, ist ein dunkelgelber Niederschlag, der nach einer Weile bräunlich wird.

Arseniksaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}^2\ddot{As}$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver, welches von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Arsenigsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}^2\ddot{As}$, verhält sich eben so. Man erhält es, ausser durch Niederschlagen mit arsenigsauren Salzen, auch, wenn Quecksilber mit Arseniksäure digerirt wird.

Chromsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{Cr}$, ist ein orangegelbes, in Wasser unauflösliches Pulver, dessen Farbe höher ausfällt, wenn es aus einer verdünnten Flüssigkeit niedergeschlagen wird. In Salpetersäure wird es aufgelöst, wobei es auf Kosten der Chromsäure zum Oxydsalze zersetzt wird,

Alkalien schlagen also aus dieser Auflösung zuerst chromsaures Quecksilberoxyd, und dann grünes Chromoxyd nieder. Es wird im Glühen zersetzt und giebt grünes Chromoxyd.

Vanadinsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{V}$. Durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet es eine orangegelbe Auflösung, die nur wenig Salz absetzt und sich klärt, ohne die Farbe zu ändern. Das *zweifach-saure* Salz dagegen schlägt sich nieder, so dass die Flüssigkeit farblos wird. Es bildet einen orangegelben Niederschlag.

Molybdänsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\ddot{Mo}$, ist ein schwefelgelbes, unauflösliches Pulver. Es wird von Salpetersäure leicht aufgelöst. Von Galläpfelinfusion wird es zersetzt, aber Kupfer stellt das Quecksilber daraus nicht wieder her.

2. Quecksilberoxydsalze.

Die Verwandtschaft des Quecksilberoxyds ist zu den meisten Säuern grösser als die des Oxyduls.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{S}$, erhält man, wenn gleiche Theile Quecksilber und Schwefelsäure, oder am besten 5 Th. Säure auf 4 Th. Metall zusammen gekocht werden, bis alles zur trocknen Salzmasse verwandelt ist. Man bekommt ein weisses, krystallinisches Salz, welches das neutrale Oxydsalz ist, und welches, so wie mehrere andere, in aufgelöster Form nicht existiren kann. Mit Wasser übergossen, wird es in ein saures Salz, das sich auflöst, und in ein basisches, welches unaufgelöst bleibt, zerlegt. Das in Wasser aufgelöste saure Salz kann durch Verdampfen des Wassers in weissen, nadelförmigen Krystallen erhalten werden. Diese ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und werden aus einer concentrirten Auflösung niedergeschlagen, wenn man concentrirte Säure zugiesst. Das neutrale Salz widersteht anfangs der Einwirkung des Wassers, aber wenn sie zusammen digerirt werden, findet die Zersetzung vollständig statt, und es bleibt ein reines, *zweifach-basisches Salz*, $\dot{Hg}^3\ddot{S}$, von einer schönen, citronengelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals *Turpethum minerale*, wegen der Aehnlichkeit, die man in seinen medicinischen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten officinellen Pflanze, *Convolvulus Turpethum*, zu finden glaubte. Das basische Salz ist in

Wasser nicht völlig unauflöslich. Man hat gefunden, dass es in 2000 Th. kaltem und 600 Th. kochendem Wasser aufgelöst wird. Nach Sefström's Versuchen wird das Quecksilberoxyd von concentrirter Schwefelsäure nur sehr langsam aufgelöst, so dass nach dem Kochen der Masse ein grosser Theil unaufgelöst bleibt. In verdünnter Säure wird es allmählig in basisches Salz verwandelt.

Schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{S} + 2\dot{Hg}$, ist, gleich den schwefelbasischen Haloïdsalzen, von H. Rose entdeckt worden. Diese Verbindung entsteht, wenn man das fein gepulverte, schwefelsaure Salz mit ein wenig Wasser vermischt und Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Sie ist weiss, wird aber bei langem Auswaschen gelblich. Das Sulfuret enthält darin doppelt so viel Metall als das Sulfat. Durch Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wird es ganz in Sulfuret verwandelt.

Schwefelsaures Ammoniak - Quecksilberoxyd, $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{Hg}\ddot{S}$, ist ein im Wasser schwer auflösliches Salz, welches von überschüssigem Ammoniak aufgelöst wird. Man erhält es am besten, wenn das Quecksilbersalz mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt wird. Behandelt man das schwefelsaure Oxydsalz mit kaustischem Ammoniak, so soll dieses davon zum Theil zerlegt und Oxydul gebildet werden. Ich habe Ursache, zu vermuthen, dass man sich, als diese Erfahrung gemacht wurde, eines oxydhaltigen Salzes bedient hat; denn wir haben gesehen, dass kaustisches Ammoniak mit dem rothen Oxyd in Verbindung tritt, und bei einer höheren Temperatur zum Theil unzersetzt wieder ausgejagt wird.

Schwefligsaures und *unterschwefligsaures Quecksilberoxyd.* Das Verhalten der schwefligen Säure zum Quecksilberoxyd ist nicht untersucht. Aus ihrer Verbindung müsste ein neutrales, schwefelsaures Oxydulsalz entstehen. Herschel hat versucht, eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit unterschwefligsaurem Kali niederzuschlagen, wodurch ein schmuzighellgelber Niederschlag entstand, den er als ein Gemenge von Quecksilberchlorür mit Schwefel und unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd ansieht, wobei freie Schwefelsäure in der Auflösung entstehen würde. Dieses bedarf jedoch noch einer nähern Untersuchung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{\dot{N}}$. Es wird erhalten, wenn Quecksilber mit überschüssiger, kochender Salpetersäure so lange behandelt wird, bis ein Tropfen davon in Chlorwasserstoffsäure haltendem Wasser nichts niederschlägt, oder auch, wenn das Oxyd in der Säure aufgelöst wird. Die saure, concentrirte Auflösung dieses Salzes wird vom Wasser zersetzt, indem sich ein basisches Salz niederschlägt. Nach Mitscherlich d. J. existirt kein neutrales, salpetersaures Oxydsalz in fester Form. Wird das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst, oder salpetersaures Oxydul oder metallisches Quecksilber mit Salpetersäure gekocht, so schiesst, nach Mitscherlich, aus der Auflösung, nachdem sie stark concentrirt worden ist, ein basisches Salz an, dessen Zusammensetzung $= \dot{Hg}^2\ddot{\dot{N}} + 2\dot{H}$ ist. Der Wassergehalt beträgt 6,18 Procent.

Salpetersaures Ammoniak-Quecksilberoxyd wird erhalten durch Zusatz von Ammoniak zu der Auflösung des vorigen Salzes. Es fällt ein weisses, im Wasser unauflösliches Pulver nieder. Es besteht, nach Mitscherlich d. J., aus $\dot{N}H^3\ddot{\dot{N}} + 3\dot{Hg}$. Bringt man, nach demselben, diese Verbindung in eine Auflösung von salpetersaurem Ammoniak und setzt Ammoniak im Ueberschuss zu, so löst sich das weisse Pulver vollkommen auf, und man erhält nach einiger Zeit, unter Verdunstung des Ammoniaks, Krystalle von gelblicher Farbe. Alkalien und Säuren, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, wirken nur sehr wenig auf die Krystalle, letztere dagegen, so wie die alkalischen Schwefelmetalle, zersetzen sie leicht, indem erstere die Salpetersäure und das Ammoniak, und letztere das Oxyd zersetzen. Die Krystalle bestehen aus $\dot{N}H^3\ddot{\dot{N}} + 2\dot{Hg}$. Nach Soubeiran erhält man ein noch basischeres Salz, wenn man einen gewissen Ueberschuss von Ammoniak in eine oxydulfreie Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd giesst. Das basische Salz fällt als ein weisses Pulver nieder, welches weder von Wasser noch den andern Alkalien verändert wird. Chlorwasserstoffsäure löst dasselbe auf, von den Alkalien aber wird es wieder unverändert daraus niedergeschlagen. Auch von Ammoniak wird es aufgelöst, und zwar um so mehr, je concentrirter dieses ist; Wasser schlägt einen Theil daraus nieder. Es besteht aus $\dot{N}H^3\ddot{\dot{N}} + 4\dot{Hg}$.

Schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{\dot{N}} + 2\dot{Hg}$. Diese Verbindung, die der schwefelsauren ganz analog ist, entsteht, wenn Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung des salpetersauren Salzes geleitet wird. Sie ist weiss und wird bei langem Auswaschen gelb, indem sie einen Theil Säure verliert. Sie enthält kein Wasser.

Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid bildet, nach **Liebig**, ein Doppelsalz, das entsteht, wenn man eine siedendheisse Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd halb mit Jodkalium ausfällt, und die filtrirte klare Flüssigkeit abdampft. Das Doppelsalz schiesst in glänzenden, rothen Krystallschuppen an. Von kochendem Wasser wird das salpetersaure Salz ausgezogen.

Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Quecksilbercyanid, $\dot{Hg}\dot{C}y + \dot{Hg}\ddot{\dot{N}} + 2\dot{H}$, entsteht, nach **Desfosses**, wenn das Quecksilbersalz mit Cyankalium vermischt und die Flüssigkeit stehen gelassen wird. Es krystallisirt in weissen, glimmerähnlichen Schuppen.

Phosphorsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}^2\ddot{\dot{P}}$, ist weiss und unlöslich, wird aber von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst.

Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{\dot{C}}l$, krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in farblosen, rechtwinkligen Prismen, und zerfliesst an der Luft. Alkohol löst dasselbe mit Hinterlassung einer weissen Substanz auf, die beim Aufsammeln roth wird und hauptsächlich aus Quecksilberoxyd besteht. Die Lösung enthält ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz.

Chlorsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{\dot{C}}l$, erhält man durch Auflösung des Oxyds in Chlorsäure. Es ist in Wasser auflöslicher, als das Chlorid, und kann durch vorsichtiges Abdampfen grösstentheils davon befreit werden. Es schiesst in nadelförmigen Krystallen an, und wird von 4 Th. kaltem Wasser aufgelöst. Säuren entwickeln daraus Sauerstoffgas und Chlor.

Jodsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{\dot{I}}$, ist im Wasser auflöslich.

Kohlensaures Quecksilberoxyd fällt als ein blassrothes Pulver nieder, dessen Zusammensetzung, nach Setterberg, durch $\dot{Hg}^4\ddot{C}$ auszudrücken ist.

Oxalsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{C}$, erhält man, wenn essigsaures Quecksilberoxyd mit Oxalsäure, oder mit einem oxalsauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weisses, unauflösliches Pulver. In einer höheren Temperatur verbrennt es mit einer schwachen Verpuffung.

Borsaures Quecksilberoxyd ist noch unbekannt.

Essigsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\bar{A}$, wird, nach Stromeyer, erhalten, wenn das Oxyd bei sehr gelinder Digestion in concentrirter Essigsäure aufgelöst, und die Auflösung darauf der freiwilligen Verdampfung überlassen wird. Es schiesst dann in vierseitigen Tafeln an, die theils durchsichtig, theils von Perlenmutterglanz und durchscheinend sind, und kein Wasser enthalten. Das Salz ist ohne Zersetzung schmelzbar und erstarrt zu einer körnigen Masse. Indessen liegt die Temperatur, wobei es zersetzt wird, nahe der, wobei es schmilzt. Es löst sich in 4 Th. Wasser bei $+10^{\circ}$, in 2,75 Th. bei $+19^{\circ}$, und in 1 Th. bei $+100^{\circ}$ auf. An der Luft wird es nicht feucht, verliert aber bald einen Theil seiner Säure und wird an der Oberfläche gelb, indem es zu basischem Salz wird. Bei der Auflösung in kochendem Wasser verflüchtigt sich ebenfalls Säure und es bleibt basisches Salz zurück. Diess geschieht nicht, wenn das Wasser vorher mit etwas Essigsäure gemischt wird. Das Salz wird durch Kochen noch auf eine andere Weise zersetzt, das Oxyd wird von der Essigsäure zum Oxydul reducirt, und die kochende Auflösung schlägt mit Chlorwasserstoffsäure Quecksilberchlorür nieder. Es wird auch, obgleich in geringer Quantität, von Alkohol aufgelöst, und ist dabei einer gleichen Zersetzung wie im Wasser unterworfen. 100 Th. Alkohol lösen nur $5\frac{2}{3}$ Th. des Oxydsalzes auf.

Schwefelbasisches essigsaures Quecksilberoxyd. Es entsteht, wenn man durch die Auflösung des essigsauren Salzes Schwefelwasserstoffgas leitet. Der sich bildende weisse Niederschlag ist, nach Taddei, vollständig in kochendem Wasser löslich.

Weinsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\bar{T}$, wird als ein weisses Krystallpulver niedergeschlagen, wenn Weinsäure in das essigsaure Oxydsalz eingetropft wird, wobei der ganze Gehalt von Oxyd aus der Essigsäure gefällt werden kann.

Brenzweinsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}_p\bar{T}$, bildet, nach Gruner, ein lösliches, gummiähnliches Salz. Von kaltem Wasser wird es unter Zersetzung und Zurücklassung eines basischen Salzes aufgelöst, kochendes Wasser dagegen löst dasselbe vollständig auf und setzt es beim Erkalten in kleinen, warzenförmigen Massen ab.

Citronensaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\bar{C}$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver.

Aepfelsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\bar{M}$, bildet ein gummiähnliches Salz, das sich mit Wasser zersetzt, indem die Flüssigkeit sauer wird und ein basisches Salz unaufgelöst bleibt.

Ameisensaures Quecksilberoxyd. Dieses Salz besteht nur in aufgelöstem Znstand, und ist auch dann von geringer Beständigkeit. Siehe das Oxydulsalz.

Bernsteinsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\bar{S}$, ist ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz.

Knallsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\dot{C}y$, wird erhalten, wenn $1\frac{2}{3}$ Th. reines Quecksilber in 20 Th. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht aufgelöst, und nach dem Erkalten der Auflösung 27 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gewicht zugemischt werden, worauf man das Gemisch auf der Sandkapelle bis zum anfangenden Kochen erhitzt und sogleich wieder vom Feuer nimmt, sobald sich die Flüssigkeit zu trüben anfängt. Das Kochen fährt dann von selbst fort und nimmt zu, so dass die Flüssigkeit übersteigen will. Diess verhindert man dadurch, dass man noch eine gleiche Menge Weingeist abgewogen hat, und von demselben kleine Portionen nach einander zusetzt, wenn das Kochen zu heftig werden will. Sobald alle Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird das gebildete knallsaure Salz auf das Filtrum genommen. Es ist gelbgrau. Um es von beigemengtem metallischen Quecksilber zu reinigen, löst man es in kochendem Wasser auf und krystallisirt es einige Mal um, wodurch es in kleinen, weissen, dendritischen Krystallen erhalten wird, welche Seidenglanz ha-

ben und sich zart anfühlen. Sie enthalten kein Krystallwasser. Aus der sauren und aus der bei dem Umkrystallisiren erhaltenen Mutterlauge erhält man durch Abdampfung noch mehr davon. Dieses Salz ist dadurch ausgezeichnet, dass es, bis zu $+186^{0}$ erhitzt, mit einer höchst gewaltsamen Explosion abbrennt, die auch durch einen starken Schlag bewirkt wird. Es explodirt durch den elektrischen Funken und durch Stahlfunken, so wie durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei der Explosion wird kohlensaures Gas und Stickgas, so wie auch, wenn es feucht ist, etwas Ammoniak entwickelt. Dieses Salz ist von Howard entdeckt und nach ihm lange Zeit Howard's Knallquecksilber genannt worden. Howard versuchte, davon eine technische Anwendung für Schiessgewehre statt des Schiesspulvers zu machen, fand aber, dass die Explosion in einem so kurzen Zeit-Moment geschehe, dass die Kanone springt, ehe noch die Kugel in Bewegung geräth. Man hat es nachher mit grossem Vortheil als Percussionspulver statt des Gemenges von chlorsaurem Kali mit Kohle und Schwefel anzuwenden angefangen, indem das feuchte Salz, mit etwas Benzoëtinktur (welche es nach dem Trocknen zusammenhält) vermischt, in die bei dem chlorsauren Kali erwähnten Kupferhütchen getropft und getrocknet wird.

Knallsaures Quecksilberoxydul, mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden gekocht, wird zur Hälfte zersetzt und bildet Doppelsalze, indem das Alkali die ausgefällte Hälfte vom Oxydul ersetzt. Das Kalisalz, dessen Darstellung nicht immer glückt, schiesst in gelben, sternförmigen Krystallen an, die bei dem Erhitzen detoniren. Wird das krystallisirte Salz wieder aufgelöst, so schiesst es nicht mehr an, sondern die Flüssigkeit wird bei dem Erkalten milchig. Sehr oft erhält man, statt des krystallisirten Salzes, ein gelbes Pulver, das nicht explodirt. Das Ammoniaksalz wird erhalten, wenn knallsaures Quecksilberoxydul bei gelinder Wärme in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, worauf bei dem Erkalten ein gelbes, körniges, heftig explodirendes Salz erhalten wird. Wird das Gemisch gekocht, so erhält man ein hellgelbes, nicht detonirendes Pulver.

Selenigsaures Quecksilberoxyd. Das *neutrale*, HgSe, ist ein weisses, im Wasser schwer auflösliches Pulver. Das

zweifach-selenigsaure Salz, $\dot{Hg}\ddot{Se}^2$, erhält man, wenn die Säure so lange mit Quecksilberoxyd gesättigt wird, bis neutrales Salz sich niederzuschlagen anfängt. Nach dem Abdampfen schiesst es in grossen, gestreiften prismatischen Krystallen an. Die Krystalle enthalten viel Wasser. Sie sind etwas in Alkohol auflöslich. Das Quecksilberoxyd wird daraus von den Alkalien nicht völlig niedergeschlagen. Kohlensaure Alkalien schlagen einen sehr geringen Theil daraus nieder. Durch kaustische Alkalien wird mehr niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit behält, auch mit einem Ueberschuss von Alkali, ihren metallischen Geschmack, und giebt metallisches Quecksilber, wenn das trockene Salz geglüht wird. Schweflige Säure schlägt daraus ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Selen nieder. Dieses Salz schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, und wenn dieses verdampft, trocknet es zur krystallinischen Salzmasse ein, die, ohne weiter zu schmelzen, unverändert sublimirt wird.

Tellursaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{Te}$, ist ein voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag.

Tellurigsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{Te}$, ist ein weisser Niederschlag, der mit der Flüssigkeit eine Milch bildet, aus der es sich nicht absetzt. Es bildet sich auch durch Einfluss der Luft auf das Oxydulsalz.

Arseniksaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}^2\ddot{As}$, schlägt sich als ein gelbes, in einem Ueberschuss von Säure auflösliches Salz nieder.

Arsenigsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}^2\ddot{As}$, ist ein weisser Niederschlag, der sich mit brauner Farbe in arseniksaurem Kali auflöst.

Chromsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{Cr}$, ist, nach Vauquelin, in Säuren und zum Theil im Wasser auflöslich. Aus sauren Auflösungen wird es von Alkalien als ein schweres, dunkelviolettes Krystallpulver niedergeschlagen. Von überschüssigem Alkali wird es zersetzt und giebt rothes Oxyd. Durch Glühen wird es zerlegt, aber in offenen Gefässen sublimirt sich ein Theil davon in kleinen, purpurfarbigen Nadeln.

Vanadinsaures Quecksilberoxyd. Das *neutrale*, $\dot{Hg}\ddot{V}$, ist ein citronengelber Niederschlag, im Wasser mit gelber Farbe etwas löslich. Das *saure*, $\dot{Hg}\ddot{V}^2$, ist gelb, im Wasser löslich,

und wird daraus nicht durch Alkohol gefällt. Bis zum Glühen erhitzt, behält das erstere Salz eine beträchtliche Menge Basis zurück, die erst bei Zusatz von kohlensaurem Alkali frei wird.

Antimonsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\,\ddot{S}b$, welches durch doppelte Zersetzung auf nassem Wege bereitet ist, bildet einen orangegelben Niederschlag. Man erhält es auf trocknem Wege, wenn 1 Th. Antimonpulver mit 6 bis 8 Th. Quecksilberoxyd vermischt und in einer gläsernen Retorte erhitzt werden. Das Antimon oxydirt sich dann auf Kosten des Oxyds unter Feuererscheinung; es destillirt Quecksilber über, und in der Retorte bleibt eine dunkelolivengrüne Masse zurück, die, ohne zersetzt zu werden, schwach geglüht werden kann. Diese Verbindung befindet sich dann, wie geglühte antimonsaure Salze, in einer Art von chemischer Indifferenz, und wird jetzt weder von Säuren, noch von Alkalien auf dem nassen Wege angegriffen. Von kochender Chlorwasserstoffsäure wird sie in kleiner Quantität aufgelöst, und Ammoniak scheidet daraus einen hellgrünen Niederschlag wieder ab. Wird dieser bis zum vollen Glühen erhitzt, so zersetzt er sich; es geht zuerst Quecksilber und Sauerstoffgas über, und Antimonsäure bleibt zurück, die bei einer noch höheren Temperatur Sauerstoffgas giebt und antimonige Säure zurücklässt.

C. Schwefelsalze von Quecksilber.

Das Quecksilber bildet zwei Schwefelbasen, proportional seinen beiden Oxyden. Das Sulfuret giebt gewöhnlich unauflösliche dunkelbraune oder schwarze Verbindungen, die sich bei dem Erhitzen oft in Bisulfuretsalze, unter Entwickelung von Quecksilber, verwandeln, gewöhnlich aber scheidet sich die Base ab und sublimirt sich dabei. Die Bisulfuretsalze sind heller von Farbe und mitunter etwas in Wasser auflöslich. Von Säuren werden sie nicht zersetzt, sehr schnell aber von Quecksilberoxydsalzen.

Sulfocarbonat von Quecksilbersulfuret, $\dot{Hg}\,\dot{\dot{C}}$, fällt als eine dunkelbraune, durchscheinende, dem Bleisalze nicht unähnliche Masse nieder. Bei dem Trocknen wird es schwarz. Giebt bei der Destillation nur Quecksilber und Zinnober, ohne

Zeichen von Schwefelkohlenstoff, der vermuthlich bei dem Trocknen entweicht.

Sulfocarbonat von Quecksilberbisulfuret, $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}$, ist ein schwarzer Niederschlag, der sich bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels in der Flüssigkeit erhält. Trocken ist er schwarz und giebt bei der Destillation Zinnober, ohne Zeichen von Schwefelkohlenstoff, welchen er bei dem Trocknen zu verlieren scheint.

Sulfocyanhydrat von Quecksilberbisulfuret, $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}} + \overset{\prime}{\mathrm{H}}\overset{\prime}{\mathrm{C}}\mathrm{y}$, bildet einen weissen Niederschlag, der sich jedoch bald zersetzt, und gelb, roth und zuletzt schwarz wird.

Sulfotellurit von Quecksilbersulfuret und *Bisulfuret*, *basisches*, $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^3\overset{\prime\prime}{\mathrm{Te}}$ und $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^3\overset{\prime\prime}{\mathrm{Te}}$. Das Sulfuretsalz ist ein dunkelbrauner, das Bisulfuretsalz ein gelblichbrauner Niederschlag. Bei der Destillation verwandelt sich das erstere, unter Abscheidung von Quecksilber, in Bisulfuretsalz. Erhitzt man weiter, so entwickelt sich Schwefel, und zuletzt sublimirt sich die ganze Masse. Das Sublimat ist dunkelgrau, giebt ein schwarzes Pulver, und ist eine Verbindung von Schwefel- mit Tellur-Quecksilber.

Sulfarseniat von Quecksilbersulfuret, $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{As}}$, bildet, wenn das Salz, woraus es gefällt wird, vollkommen oxydfrei ist, einen schwarzen, im entgegengesetzten Falle aber einen gelblichen, dunkeln Niederschlag, der bei dem Trocknen noch dunkler wird. Wird dieses Salz in einem Destillationsapparate erhitzt, so zeigt es bei einer gewissen Temperatur eine sehr heftige Decrepitation, wobei metallisches Quecksilber ohne Zeichen von Schwefel oder Zinnober entwickelt wird. Die decrepitirte Masse sublimirt sich hierauf unverändert, und ist dann die folgende Verbindung.

Sulfarseniat von Quecksilberbisulfuret, $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{As}}$, wird sowohl neutral als basisch, mit einer dunkelgelben, bei dem Trocknen sich erhaltenden Farbe gefällt. Es sublimirt sich, ohne Schwefel abzugeben. Das Sublimat ist glänzend, schwarz und giebt ein, schlechtem Zinnober ähnliches, rothes Pulver.

Sulfarsenit von Quecksilbersulfuret, $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{As}}$, bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher bei einem Oxydgehalte im Quecksilbersalz graugrün ist. Bei der Destillation decrepitirt

es mit einer explosionsartigen Heftigkeit, wobei sich metallisches Quecksilber entwickelt, und dann die folgende Verbindung sublimirt.

Sulfarsenit von Quecksilberbisulfuret, $\dot{H}g^2\,\dddot{A}s$, bildet einen pomeranzenrothen, flockigen Niederschlag, welcher, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid enthält, bald vollkommen weiss wird. Bei einem Ueberschuss von Sulfarsenit erhält er sich. Bei dem Trocknen wird er dunkelbraun, giebt aber bei dem Reiben ein dunkelgelbes Pulver. Er schmilzt anfangs und sublimirt sich hierauf. Das Sublimat ist in dünnen Kanten durchscheinend gelblich, im Bruche grau und metallglänzend. Es giebt ein gelbes Pulver, wie vor der Sublimation, wenn es hinlänglich fein zerrieben wird. Dieses Sublimat ist Bisulfarsenit, Dasjenige, welches durch Zersetzung des vorhergehenden Salzes, unter Entwickelung von Quecksilber, erhalten wird, ist dagegen neutral; das Sublimat davon ist dunkel, fast schwarz, glänzend, undurchsichtig, und giebt ein dunkelrothes Pulver.

Sulfomolybdat von Quecksilbersulfuret, $\dot{H}g\,\dddot{M}o$, ist ein dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, welcher, getrocknet, dunkelbraunes Pulver giebt. Bei der Destillation giebt er Zinnober und hinterlässt graues Schwefelmolybdän.

Sulfomolybdat von Quecksilberbisulfuret, $\dot{H}g\,\dddot{M}o$, ist ein hellbrauner Niederschlag, welcher sich nicht durch Ueberschuss von Sulfomolybdat verändert, welcher sich aber in einer Flüssigkeit, die Quecksilberchlorid im Ueberschuss enthält, sogleich zersetzt, wodurch der Niederschlag weiss und die Flüssigkeit blau wird. Getrocknet giebt er bei dem Reiben ein tief dunkelbraunes Pulver, und bei der Destillation zuerst Schwefel, und dann Zinnober, mit Hinterlassung von grauem Schwefelmolybdän.

Hypersulfomolybdat von Quecksilbersulfuret, $\dot{H}g\,\ddddot{M}o$, ist ein dunkelbrauner, das *Bisulfuretsalz*, $\dot{H}g\,\ddddot{M}o$, ein pulverförmiger rother Niederschlag.

Sulfowolframiat von Quecksilbersulfuret, $\dot{H}g\,\dddot{W}$, ist ein schwarzer Niederschlag.

Sulfowolframiat von Quecksilberbisulfuret, $\dot{H}g\,\dddot{W}$. Es schlägt sich in schön orangefarbenen Flocken nieder, wenn man das Kaliumsalz mit Quecksilberchlorid vermischt. Beim

Trocknen wird es gelblich braun. Sein Pulver ist dunkelroth und nimmt unter dem Polirstahl Glanz an. Bei der Destillation giebt es zuerst Schwefel, dann Zinnober und hinterlässt Wolframsulfuret. Wendet man bei der Fällung einen Ueberschuss von Chlorid an, so wird der Niederschlag in wenigen Augenblicken weiss; von überschüssigem Kalium-Schwefelsalz dagegen wird er schwarz. — Fällt man Quecksilberchlorid mit dem gelben Kalium-Sulfowolframiat, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, welcher sich nach dem Trocknen unter dem Pistill nicht zusammendrücken und poliren lässt, und bei der Destillation einen anhaltenden Strom von schwefligsaurem Gas giebt.

XXVII. Salze von Silber.

Sie sind farblos und die auflöslichen haben einen äusserst unangenehmen, metallischen Geschmack. Mit Chlorwasserstoffsäure geben sie einen weissen Niederschlag, welcher sich im Tageslicht schwärzt, und vor dem Löthrohr auf Kohle zu Silber reducirt wird; sie werden von allen vorhergehenden Metallen zersetzt, indem das Silber metallisch ausgeschieden wird. Sie werden alle mehr oder weniger leicht vom kaustischen Ammoniak aufgelöst. Salze von Zinnoxydul und von Eisenoxydul schlagen ebenfalls das Silber metallisch nieder, und bei den Eisenoxydulsalzen findet der merkwürdige Umstand statt, dass, während die Oxydsalze im Kochen von Silber zu Oxydulsalzen reducirt werden, die Oxydulsalze dagegen das Silberoxyd bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzen, und sich auf Kosten desselben in Oxydsalze verwandeln. So z. B. wird Silber durch Kochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, welches davon eine grüne Farbe annimmt; aber bei dem Erkalten schlägt sich das Silber wieder in metallischer Form nieder, und die Auflösung nimmt in demselben Verhältniss ihre rothe Farbe wieder an. Die meisten Silbersalze werden vom Sonnenlicht schwarz gefärbt, behalten jedoch im Dunkeln ihre weisse Farbe. Worin eigentlich diese Schwärzung besteht, ob es reducirtes Metall oder eine niedrigere Verbindungsstufe sei, ist nicht ausgemacht.

A. Haloïdsalze von Silber.

Chlorsilber, Ag Cl. Es ist ein unauflösliches, weisses Pulver, welches aus allen Silbersalzen, die unterschwefligsauren ausgenommen, gefällt wird, wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Chlorüren behandelt werden. Es hat anfangs ein grosses Volumen, und ist käseähnlich, aber es sammelt sich in der Wärme zu einer schweren, schneeweissen Masse. Im Wasser ist es unauflöslich, und man kann den geringsten Gehalt von Chlorwasserstoffsäure oder einem Chlorür im Wasser entdecken, wenn man einen Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzt. Die Flüssigkeit opalisirt nach einigen Augenblicken, und wenn man sie in's Sonnenlicht stellt, so nimmt sie eine weinrothe Farbe an und setzt nach einiger Zeit ein dunkelbraunes Pulver ab. Die Empfindlichkeit dieses Reagens für Chlorwasserstoffsäure ist, nach Pfaff, so gross, dass diese Säure, mit 113⅔ Millionen Mal so viel Wasser verdünnt, sich deutlich zu erkennen giebt, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, welches jedoch bei der Mischung von Chlorwasserstoffsäure mit 227⅓ Millionen Mal so viel Wasser kaum merkbar wird. Chlorwasserstoffsäure löst das Chlorsilber auf, besonders wenn sie concentrirt ist, und in dem Maasse, als sie verdunstet wird, schiesst das Chlorsilber daraus wieder in octaëdrischen Krystallen an. Die Auflösung wird durch Verdünnung mit Wasser niedergeschlagen. Von kaustischem Ammoniak wird es leicht aufgelöst, und das Salz schiesst wieder daraus an, wenn das Ammoniak verdampft. Bei einer erhöheten Temperatur wird es zuerst rosenroth und schmilzt nachher zur klaren gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer graulichweissen, durchscheinenden Masse, die mit dem Messer geschnitten werden kann, und an Consistenz dem Horne ähnlich ist, erstarrt; von den älteren Chemikern erhielt es deswegen den Namen *Hornsilber*, Luna cornea. In diesem Zustande und selbst krystallisirt kommt es auch als Seltenheit in der Natur vor. Geglüht wird es nicht zersetzt, nicht einmal durch Zusatz von Kohle, wenn diese vorher wohl ausgeglüht worden ist; leitet man aber Wasserdämpfe über das schmelzende Salz, oder über das Gemenge mit Kohlenpulver, so wird das Silber reducirt, indem sich Chlorwasserstoff und Sauerstoffgas oder

Kohlen-

Kohlenoxydgas entwickelt. Mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, wird es ebenfalls reducirt, unter Entwickelung von Kohlensäure und Sauerstoffgas. Auf nassem Wege dagegen sind die kohlensauren Alkalien ohne Wirkung auf dasselbe, und die kaustischen greifen es kaum an.

Die Unauflöslichkeit des Chlorsilbers benutzt man bei Analysen zur quantitativen Bestimmung von Chlor und Chlorverbindungen. Hierbei ist es am besten, das Chlorsilber aus einer warmen Auflösung niederzuschlagen, und, wenn es andere Umstände nicht verbieten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure etwas sauer zu machen, weil sich alsdann der Niederschlag leichter abscheidet oder ansammelt, und daher besser abzufiltriren und auszuwaschen ist. Auch durch starkes Schütteln der gefällten Flüssigkeit wird die Abscheidung des Niederschlags sehr beschleunigt. In einer völlig neutralen Flüssigkeit erhält sich ein Theil des Niederschlags lange aufgeschlämmt und giebt ihr ein milchiges Ansehen; auch geht sie alsdann gewöhnlich trübe durch das Filtrum. Beim Auswaschen des gefällten Chlorsilbers ist es gut, dem Waschwasser einige Tropfen Salpetersäure zuzusetzen, weil es sonst zuweilen geschieht, dass das Wasser, nachdem die Salzlösung ausgewaschen ist, trübe durchläuft; eine Eigenschaft, die sehr viele, sonst unlösliche Körper zeigen. Das bei Analysen erhaltene Chlorsilber muss vor der Wägung geschmolzen werden, was sich sehr leicht in einem kleinen Porzellantiegel über der Argand'schen Spirituslampe bewerkstelligen lässt. Das geschmolzene Chlorsilber haftet aber nachher so fest an dem Porzellan, dass es sich nur dadurch ablösen lässt, dass man Wasser darauf giesst, dem man einige Tropfen Säure zugesetzt hat, und ein Stück Zink hineinstellt. Nach 12 Stunden ist das ganze Chlorsilber zu Metall reducirt, welches nur sehr wenig noch am Porzellan haftet. Man nimmt das Zink weg und spült vom Silber die vom Zink abgelösten Theilchen mit Wasser ab. Allein das so erhaltene Silber enthält Zink; giesst man, nachdem man es ausgewaschen hat, ein wenig Chlorwasserstoffsäure darauf, so entsteht, in Folge von sich entwickelndem Wasserstoffgas, ein starkes Aufbrausen, welches sogleich aufhört, sobald alles Zink aufgelöst ist. Nachdem man das Silber mit Wasser ausgekocht hat, schmilzt man es mit etwas Borax und Salpeter zusammen, um es ganz

rein zu bekommen. Schon im vorigen Bande, pag. 259, habe ich eine Reductionsmethode des Chlorsilbers auf trocknem Wege angegeben, die wohl von allen die kürzeste ist. Oefters reducirt man auch das nicht geschmolzene Chlorsilber, indem man es mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure in einem eisernen Gefäss digeriren lässt, oder, indem man es in irgend einem anderen Gefäss mit Wasser, ein wenig Schwefelsäure und Zink oder Eisen so lange stehen lässt, bis es vollständig reducirt ist. Allein das so erhaltene Silber muss zur Reinigung noch einmal geschmolzen werden, so dass also dieses Verfahren länger ist.

Das Chlorsilber wird öfters zur Versilberung der Thermometer- und Barometer-Skalen angewendet. Man vermischt zu diesem Endzweck das Chlorsilber sorgfältig mit 3 Th. geglühter Pottasche, 1 Th. geschlämmter Kreide und etwas mehr als 1 Th. Kochsalz, reinigt die Oberfläche des Messings mit Hutfilz und Trippel, feuchtet sie mit etwas Salzwasser an, und reibt nun mit dem Finger ein wenig von dem obigen Gemenge ein, bis die Oberfläche des Metalls gehörig versilbert ist. Sie wird dann wohl abgewaschen, mit einem wollenen Lappen abgetrocknet und mit einem farblosen Firniss überzogen.

Silber-Subchlorür. Diese Verbindung ist schon längst von den Chemikern beobachtet worden, ohne dass man ihre Natur kannte. Scheele zeigte, dass das Chlorsilber, wenn es im Lichte geschwärzt wird, eine Art Reduction erleidet; er fand, dass dabei Chlorwasserstoffsäure frei wird, und dass bei Behandlung des geschwärzten Chlorsilbers mit Ammoniak schwarze Flocken zurückbleiben, die er für metallisches Silber erkannte. Man schloss aus diesen Beobachtungen, dass das Chlorsilber nur durch die gleichzeitige Wirkung von Licht und Feuchtigkeit schwarz werde. Dies verhält sich indessen nicht so; denn auch in ein verschlossenes Glasrohr eingeschmolzenes Chlorsilber schwärzt sich nach und nach auf seiner Oberfläche. Wetzlar hat gezeigt, dass bei der Schwärzung des Chlorürs Chlor entwickelt wird, und dass die schwarze Substanz nicht metallisches Silber, sondern eine niedrigere Verbindungsstufe zwischen dem Metall und Chlor ist. Nach Wetzlar kann man sich denselben Körper noch durch andere Mittel verschaffen; zum Beispiel, indem man

eine Auflösung von Kupfer- oder Eisenchlorid auf reines Blattsilber giesst. Dieses verwandelt sich sogleich in schwarze Blättchen, die man, nach Abgiessung der Flüssigkeit, mit Wasser abwäscht. Bei länger fortgesetzter Berührung würde sich gewöhnliches Chlorür bilden. Dieses schwarze Subchlorür wird nicht von Salpetersäure angegriffen; auch schwärzt sich Chlorsilber, auf welches man Salpetersäure gegossen hat, im Sonnenschein (Chlorsilber dagegen, auf welches man Schwefelsäure, oder eine Auflösung von Chlor oder von Eisenchlorid gegossen hat, wird im Lichte nicht geschwärzt). Von Ammoniak wird das Subchlorür in sich auflösendes gewöhnliches Chlorür und in zurückbleibendes Silber zersetzt. Seine quantitative Zusammensetzung ist noch nicht ausgemittelt.

Silber-Doppelchlorüre mit Kalium, *Natrium* und *Ammonium*. Diese Doppelsalze entstehen, wenn man die concentrirten Auflösungen der alkalischen Chlorüre mit Chlorsilber kochen lässt. Baim Erkalten setzt sich das Doppelsalz in cubischen Krystallen ab. Von Wasser werden sie zersetzt, indem das Chlorsilber ungelöst zurückbleibt. Chlorkalium schmilzt mit seinem zweifachen Gewicht Chlorsilber zu einem gelben Liquidum. Digerirt man Blattsilber mit einer concentrirten Lösung von Kochsalz, so wird die Flüssigkeit, nach Wetzlar, schwach alkalisch und bekommt einen deutlichen Geschmack nach aufgelöstem Silber. Löst man in einer verschlossenen Flasche und mit Hülfe von Wärme Chlorsilber bis zur Sättigung in concentrirtem Ammoniak auf, so schiesst beim langsamen Erkalten ein basisches Doppelsalz in würfelförmigen Krystallen an, die an der Luft, ohne zu zerfallen, undurchsichtig werden, indem sie das Ammoniak verlieren. Wasserfreies Chlorsilber absorbirt, nach H. Rose's Versuchen, 17,91 Procent seines Gewichts Ammoniakgas, $\dot{A}g\ddot{C}l + 3NH^3$. In der Luft dunstet das Ammoniak wieder ab.

Chlorsilber mit Cyankalium ist ein Doppelsalz, welches, nach Liebig, krystallisirt erhalten wird, wenn man Chlorsilber in einer Auflösung von Cyankalium auflöst und abdampft. Mit Cyansilber und Chlorkalium kann dieses Doppelsalz nicht dargestellt werden; diese beiden Salze zersetzen sich, und es bildet sich Chlorsilber und Kalium-Silbercyanür.

Bromsilber, AgBr. Es bildet einen im Wasser unlöslichen Niederschlag, der anfangs weiss ist, aber, indem er sich ansammelt, gelb wird. Es ist sehr schmelzbar; nach dem Erstarren ist es durchsichtig und rein und intensiv gelb. In Ammoniak ist dieses Salz löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ebenfalls eine kleine Menge auf, die aber durch Wasser wieder gefällt wird. Im Uebrigen hat es die meisten Eigenschaften des Chlorsilbers, und schwärzt sich auch im Licht, selbst in so wenig intensivem, dass es nicht merklich mehr das Chlorsilber verändert. Mit den Bromüren der Alkalien bildet es ähnliche Doppelsalze, wie das Chlorür, und bei gelinder Wärme lässt es sich mit kohlensaurem Natron zu einer nicht vollkommen durchsichtigen Masse zusammenschmelzen. Wasser zieht das kohlensaure Alkali wieder aus. Bei starker Glühhitze dagegen zersetzen sich beide Salze einander.

Jodsilber, AgI. Es ist blassgelb, gleicht übrigens im Ansehen und in der Unlöslichkeit dem Chlorsilber. Von diesem ist es aber durch seine Schwerlöslichkeit in Ammoniak und durch seine viel langsamere Schwärzung im Licht leicht zu unterscheiden. Nach Versuchen von Martini sind 2500 Theile Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht erforderlich, um 1 Theil Jodsilber aufzulösen. Vermittelst dieser Eigenschaft kann man also eine sehr kleine Menge Jodsilber von Chlorsilber trennen. Martini hält es sogar für möglich, diese Scheidung mit Genauigkeit zu bewirken, dadurch dass man die Löslichkeit des Jodürs in dem angewandten Ammoniak in Rechnung bringt. Ich zweifle jedoch, ob man hierdurch ein genaues Resultat erhalten werde, da ein grosser Theil des Ammoniaks, indem es Chlorsilber auflöst, sein Auflösungsvermögen für das Jodsilber verliert. Dasselbe ist leicht schmelzbar; geschmolzen ist es dunkelroth, nach dem Erstarren unrein gelb, undurchsichtig und im Bruche körnig. Von Schwefelsäure wird es schwarz, indem Jod frei wird; durch Zumischung von Wasser wird es aber sogleich wieder gelb. Bei Siedhitze löst es sich in grosser Menge in den concentrirten Auflösungen der Jodüre der Alkalien und alkalischen Erden auf. Von Wasser wird es daraus gefällt. Nach Boullay d. J. bildet es mit Jodkalium zwei krystallisirbare Verbindungen. Bei überschüssigem

Silbersalz erhält man ein Doppelsalz, welches beide Salze zu gleichen Atomen enthält. Bei überschüssigem Jodkalium dagegen enthält das gebildete Doppelsalz 2 Atome Jodkalium auf 1 At. Jodsilber. Das erstere dieser Doppelsalze ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nur aus einer sehr concentrirten Lösung. Das zweite ist weniger löslich und setzt sich beim Erkalten einer in der Wärme bereiteten selbst verdünnten Auflösung in kleinen weissen Krystallen ab.

Cyansilber und *Jodsilber* bilden, nach Liebig, zusammen ein analoges Doppelsalz wie das Chlorür.

Fluorsilber, AgF. Nach Gay-Lussac und Thénard ist es ein auflösliches Salz, welches nicht krystallisirt und nach dem Eintrocknen aus der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, so wie das Chlorsilber, und die geschmolzene Masse wird von Wasser wieder aufgelöst. Bei einer noch höheren Temperatur wird in offenen Gefässen Fluor ausgetrieben und die geschmolzene Masse überzieht sich mit einer dünnen Haut von Silber, die sich allmählig verdickt.

Kieselfluorsilber, $3AgF + 2SiF^3$, schiesst bei Syrupsconsistenz in weissen, körnigen Krystallen an, die in der Luft schnell feucht werden. Wird die Auflösung mit einer geringen Menge Ammoniaks vermischt, so fällt ein hellgelbes basisches Salz nieder, das von mehr Ammoniak mit Hinterlassung von kieselsaurem Silberoxyd aufgelöst wird.

Cyansilber, AgCy, erhält man, wenn man Cyanwasserstoffsäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt. Das Cyansilber wird als ein weisses Pulver niedergeschlagen. Es ist unauflöslich, sowohl in Wasser, als in Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn diese nicht concentrirt und stark erhitzt sind. Von Chlorwasserstoffsäure wird es leicht zersetzt; dieses geschieht auch durch Schwefelwasserstoff und dessen Salze. Von kaustischen Alkalien dagegen wird es nicht zersetzt, aber in kaustischem Ammoniak löst es sich leicht auf. Geglüht wird es zerlegt, und wenn es gut getrocknet ist, giebt es Silber und Cyangas; enthält es aber Wasser, so giebt es ein Gemenge von Cyanwasserstoffsäure und Cyan, und es bleibt ein mit Kohle gemengtes Silber zurück.

Doppelcyanüre von Cyansilber. Mit Cyankalium, Cyannatrium, Cyancalcium, Cyanbarium, Cyanstrontium, oder mit Cyanammonium behandelt, wird das Cyansilber von diesen zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die keinen Geruch hat, und anfangs einen süsslichen, hintennach aber einen höchst unangenehmen Geschmack hat. Diese Verbindungen sind von v. Ittner entdeckt. Sie werden weder von Chlormetallen noch von ätzenden Alkalien niedergeschlagen, wohl aber von allen den stärkeren Säuren, die das gewöhnliche Cyaneisenkalium zersetzen können. Sie sind in Alkohol unauflöslich, und lassen sich dadurch aus Wasser niederschlagen. Die Kohlensäure der Luft verändert sie nicht. Das Kaliumsalz ist durch Abdampfen leicht zum Krystallisiren zu bringen, und giebt dann durchsichtige, farblose, federähnliche Krystalle. Werden diese auflöslichen Doppelsalze mit neutralen Metallsalzen gemischt, so schlägt sich das Cyansilber mit dem zugesetzten Metall, das sich mit dem Cyan verbunden hat, nieder und es entstehen doppelte, gewöhnlich weisse Cyanverbindungen, die von gleicher Beschaffenheit mit den entsprechenden Doppelcyanverbindungen des Eisens mit anderen Metallen sind.

Schwefelcyansilber, $Ag\overset{''}{C}y$, scheidet sich als ein weisser, käsiger Niederschlag ab, der nicht von verdünntem Ammoniak aufgelöst wird. Es schwärzt sich im Sonnenlichte, aber langsamer als Chlorsilber.

B. Sauerstoffsalze von Silber.

Schwefelsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\ddot{S}$, erhält man, wenn Silber in gleichen Theilen kochender Schwefelsäure aufgelöst wird. Es entwickelt sich schwefligsaures Gas, und man erhält zuletzt eine weisse Salzmasse, die bei einer gelinde erhöheten Temperatur schmilzt, und bei einer noch höheren zersetzt wird und reducirtes Silber zurücklässt. Schwefelsaures Silberoxyd löst sich in 88 Th. kochendem Wasser auf, und krystallisirt grösstentheils daraus bei dem Erkalten in kleinen Nadeln. Man kann es auch erhalten, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron niedergeschlagen wird; aber da es in kaltem Wasser ziemlich auflöslich ist, so bleibt vieles in der Flüs-

sigkeit zurück und wird vom Waschwasser aufgelöst. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz durch Auflösung in Schwefelsäure mit Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Salpeter zu bereiten. Dieses Auflösungsmittel soll in dem Fall sehr ökonomisch sein, wenn man das Silber durch Niederschlagen mit Kupfer oder Kochsalz reinigen will. Vogel hat die sonderbare Thatsache beobachtet, dass sich fein vertheiltes Silber bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreier Schwefelsäure auflöst, ohne dass sich dabei schweflige Säure entwickelt; man weiss nicht, in welchem Zustand das Silber in dieser Auflösung enthalten ist.

Schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak. Löst man frisch gefälltes schwefelsaures Silberoxyd in concentrirtem und warmen Ammoniak auf, so bilden sich beim Erkalten der Flüssigkeit schöne, farblose Krystalle, die sich ziemlich gut in der Luft halten und ein basisches Doppelsalz sind, welches aus 21,04 Schwefelsäure, 60,95 Silberoxyd und 18,01 Ammoniak, ohne Wasser, besteht, $= \dot{Ag}\ddot{S} + 2\dot{N}H^3$. Nach H. Rose erhält man eine Verbindung, die nur halb so viel Ammoniak enthält, wenn man das trockene Salz sich mit Ammoniakgas sättigen lässt.

Basisches schwefelsaures Silberoxyd-Eisenoxyd. Nach Lavini erhält man zweierlei Verbindungen der Art, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxyd einige Zeit lang in einem verschlossenen Gefäss zusammenlässt. Bei der ersten gegenseitigen Einwirkung der beiden Salze fällt metallisches Silber nieder; es verschwindet aber allmählig wieder, und statt dessen setzt sich ein rostfarbenes Salz in Gestalt einer krystallinischen Kruste ab, welches sich in 1000 Theilen Wasser vollkommen auflöst. Es besteht, nach Lavini's Analyse, aus $\ddot{Fe}^2\ddot{S} + 18\dot{Ag}^2\ddot{S}$, worin das Silberoxyd 6mal den Sauerstoff des Eisenoxyds enthält. — Ein anderes Salz wurde erhalten, als die Mutterlauge vom vorhergehenden mit einer Lösung von rothem schwefelsauren Eisenoxyd vermischt wurde; der dabei entstehende rostgelbe Niederschlag war $= \ddot{Fe}^2\ddot{S} + 7\dot{Ag}^2\ddot{S}$, welche Atomzahlen jedoch mehr für mechanische Gemenge zu sprechen scheinen.

Unterschwefelsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{\ddot{S}}$. Man erhält es durch Auflösung von kohlensaurem Silberoxyd in Unterschwefelsäure. Nach Heeren schiesst es in wohl ausgebildeten,

an der Luft beständigen prismatischen Krystallen an. Es ist in 2 Th. Wasser auflöslich; bei dem Erhitzen verwandelt es sich in ein graues Pulver, welches sich, mit Hinterlassung von etwas Schwefelsilber, in kochendem Wasser auflöst. Das unterschwefelsaure Silberoxyd enthält 8,72 Proc. oder 2 Atome Wasser. Wird zu einer Auflösung dieses Salzes Ammoniak im Ueberschuss gesetzt, so scheiden sich bald kleine Krystalle von *unterschwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak* aus.

Schwefligsaures Silberoxyd, ÄgS̈, erhält man, wenn das Oxyd mit schwefliger Säure übergossen, oder wenn ein Silbersalz mit einem schwefligsauren Alkalisalze, oder auch mit schwefliger Säure niedergeschlagen wird. Das Salz setzt sich in kleinen glänzenden, weissen Krystallnadeln ab, die sich nicht in der Luft, und, nach Fourcroy, auch nicht im Sonnenlicht verändern. Mit schwefligsauren Alkalien giebt es Doppelsalze.

Unterschwefligsaures Silberoxyd, ÄgS̈. Die unterschweflige Säure hat, nach Herschel's Versuchen, eine ausgezeichnet grosse Verwandtschaft zum Silberoxyd, obgleich die Verbindung nicht von langer Dauer ist, und sehr bald zersetzt wird. Wenn man einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, in kleinen Portionen, eine verdünnte Auflösung eines neutralen unterschwefligsauren Salzes zumischt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken wieder aufgelöst wird. Setzt man allmählig so viel zu, dass der Niederschlag beständig wird, aber nicht so, dass sich das Silbersalz völlig zersetzt, so bekommt man eine schmuziggraue, flockige Masse, die sich unverändert erhält; und die Flüssigkeit, die unterschwefligsaures Silberoxyd enthält, hat einen zuckersüssen Geschmack, und wird von Chlorwasserstoffsäure oder Chlorüren nicht niedergeschlagen. Setzt man aber einen Ueberschuss vom Fällungsmittel zu, so wird der Niederschlag zu Schwefelsilber reducirt, und das Fällungsmittel in ein schwefelsaures Salz verwandelt. Sogar das neutrale unterschwefligsaure Silberoxyd wird allmählig zerstört und ein Theil davon in schwefelsaures, ein anderer Theil in Schwefelsilber verwandelt. Schlägt man unterschwefligsaure Baryterde mit Schwefelsäure

nieder, und setzt im Augenblick des Niederschlagens Chlorsilber zu, so wird dieses aufgelöst. Die Flüssigkeit bekommt einen zuckersüssen Geschmack und wenn man sie filtrirt und Alkohol zusetzt, so wird das unterschwefligsaure Silberoxyd niedergeschlagen. Diese Säure hat also eine stärkere Verwandtschaft zum Silber, als irgend eine andere.

Die unterschweflige Säure giebt, nach Herschel's Versuchen, Doppelsalze von Silberoxyd mit mehreren Basen, in welchen dieses Oxyd sich weit besser unzersetzt erhält als im einfachen Salze; und diese Bildung der Doppelsalze geschieht mit einer solchen Verwandtschaft, dass das Silberoxyd auch aus den unterschwefligsauren Alkalien die Hälfte der Base ausscheidet, wodurch die Auflösung den Geschmack des kaustischen Alkalis annimmt. Die auflöslichen, unterschwefligsauren Salze lösen sehr leicht alle unauflöslichen Silbersalze auf, indem sie sie zersetzen, ausser dem arseniksauren Silberoxyd und dem Jodsilber, von welchen ersteres langsam und das letztere bloss zum Theil aufgelöst wird. Schwefelsaures Silberoxyd wird von denselben in Schwefelsilber verwandelt, und es entsteht freie Schwefelsäure. Die neutralen Doppelsalze haben einen, im höchsten Grade zuckersüssen Geschmack. Man bereitet sie auf die Art, dass eine neutrale Auflösung von irgend einem unterschwefligsauren Salze mit frisch gefälltem, wohl gewaschenem Chlorsilber gemischt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich noch etwas auflöst, worauf die Flüssigkeit filtrirt, und mit viel Alkohol gemischt wird, welcher die Verbindung niederschlägt. Diese wird mit ein wenig Alkohol gewaschen, ausgepresst, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Diese Salze werden durch die Wärme zersetzt, sie müssen daher kalt bereitet werden. Löst man das Salz in Wasser auf und versetzt die Auflösung mit mehr Silberoxyd, so bildet sich eine, an unterschwefligsaurem Silberoxyd reichere Verbindung, die sich als eine weisse, voluminöse, pulverförmige, krystallinische Masse niederschlägt, in Wasser sehr schwer auflöslich ist, von Ammoniak aber aufgelöst wird, und der Auflösung einen intensiven, süssen Geschmack giebt. Nach Herschel's Versuchen scheinen die auflöslichen Doppelsalze so zusammengesetzt zu sein, dass der Sauerstoff des Silberoxyds die Hälfte

von dem der anderen Base ist, und in den schwer auflöslichen hingegen so, dass der Sauerstoff in beiden Basen gleich ist. Herschel hat die Doppelsalze mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd untersucht. Das *Kali-* und *Natron-Salz* krystallisiren. Das *Ammoniaksalz* schiesst in Blättern an, die man durch Abdampfung des zum Niederschlagen des Salzes angewandten Alkohols erhält. Dieses Salz wird nach und nach zersetzt. Es ist so süss, dass der Eindruck im Schlunde davon schmerzlich ist. 1 Th. davon theilt 32,000 Th. Wasser eine merkbare Süssigkeit mit. Von *Strontianerde* scheint nur das an Silbersalz reichere, schwer auflösliche Salz existiren zu können, denn wenn man unterschwefligsaure Strontianerde mit Chlorsilber behandelt, wird alles niedergeschlagen, die Flüssigkeit erhält keinen süssen Geschmack und wird von Schwefelwasserstoff kaum merklich dunkeler gefärbt. Man erhält das *Bleisalz*, wenn salpetersaures Bleioxyd zu einer Auflösung des doppelten Kalksalzes gemischt wird, wobei salpetersaure Kalkerde in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das metallische Doppelsalz als ein weisses Pulver niedergeschlagen wird.

Salpetersaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\,\dddot{N}$. Man bereitet es durch Auflösen von Silber in Salpetersäure. Hängt man reines Silber in reine Salpetersäure, und betrachtet die Flüssigkeit, indem man sie gegen das Licht hält, so sieht man das Metall sich ohne Gas-Entwickelung auflösen und eine concentrirte Flüssigkeit in dicken Streifen vom Silber herabfliessen. Diese Erscheinung dauert ziemlich lange, zumal wenn man verhindert, dass sich die Flüssigkeit erhitzt. Sie wird allmählig grün, und hieraus erklärt sich der Vorgang; bei niedriger Temperatur wird die Säure nämlich nur zu salpetriger Säure reducirt, die in der Auflösung bleibt. Allein bald erwärmt sich dieselbe und zuweilen löst sich das Silber ganz plötzlich unter heftiger Gasentwickelung auf. Beim Erkalten der gesättigten Auflösung krystallisirt das Salz in farblosen, durchsichtigen Tafeln, die sich in der Luft nicht verändern und kein Wasser enthalten. Es bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kaltes Wasser, und kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch bei dem Erkalten grösstentheils niedergeschlagen wird.

Dieses Salz verändert nicht, so wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinktur, oder des damit bestrichenen Papiers. Das Salz nimmt vom Sonnenlicht eine schwarze Farbe an, schmilzt bei einer erhöheten Temperatur zu einer farblosen Salzmasse, die, bei einer noch höheren, eine schwarze Farbe annimmt. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd auf einen Ambos von Eisen, und höchstens einen halben Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knall; diesen Versuch kann man mit einer grösseren Quantität nicht anstellen, weil er sonst leicht gefährlich werden kann.

Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung dieses Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und lässt endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Madame Fulham fand, dass, wenn ein Stück Seide in eine Auflösung des neutralen Salzes eingetaucht, und darauf in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gehängt wird, sich das Zeug erst braun färbt und darauf metallisch wird, in dem Maase, als die Reduction des Silbers fortfährt; die Oberfläche hat aber ein ungleiches metallisches Ansehen, und spielt hier und da mit den Farben des Regenbogens. Auch wenn die Auflösung dieses Salzes mit Kohle gekocht, oder mit einem eingelegten Stück Kohle dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, reducirt sich, nach Rumford's Versuchen, das Silber auf die Kohle.

Versucht man, aus einer sauren Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd das Silber durch Eisen auszufällen, so zeigt sich eine sehr sonderbare Erscheinung. Das Eisen fängt an, sich aufzulösen, und es schlägt sich Silber nieder, welches anfangs grau, nachher weiss aussieht. Einige Augenblicke nachher hört die Fällung von Silber auf, es fängt an, sich wieder aufzulösen, was bald mit solcher Heftigkeit geschieht, dass sich die Flüssigkeit erhitzt, und zuletzt bleibt das Eisen mit vollkommen reiner und glänzender Oberfläche allein zurück. Dasselbe löst sich auch nicht auf, wenn man der Flüssigkeit mehr Salpetersäure zusetzt; es bleibt ganz unverändert, gleich einem edlen Metall. Bringt man ein anderes Stück Eisen in die Flüssigkeit, so zeigen sich dieselben Erscheinungen und das Metall befindet sich zuletzt,

wenn alles gefällte Silber wieder aufgelöst ist, in demselben Zustand von chemischer Indifferenz. Das Eisen, welches diese Veränderung erlitten hat, bewirkt keine Reduction in anderen Silber-Auflösungen, und selbst in Kupfer-Auflösungen schlägt es im ersten Augenblick kein Kupfer nieder. Die salpetrige Säure, welche sich bildet, hat grossen Antheil an dieser Veränderung, die das Eisen erleidet. Giesst man rothe Salpetersäure in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bleibt hineingestelltes Eisen von Anfang an unverändert. Diese Veränderung des Eisens erstreckt sich nur auf seine Oberfläche; durch Waschen mit Wasser wird es nicht in den ursprünglichen Zustand versetzt. Nimmt man aber die Oberfläche durch Abschaben weg, so besitzt die neue Oberfläche alle Eigenschaften des nicht veränderten Eisens. Im Wasser verliert dasselbe nach und nach seine neuen Eigenschaften, in Ammoniak behält es sie ziemlich lange. — Dieses sonderbare Verhalten war schon 1790 durch den Engländer Keir publicirt worden; aber erst 1827, wo Wetzlar dieselbe Beobachtung wieder machte, erregte sie die Aufmerksamkeit der Chemiker. Dieser letztere leitete diese Erscheinung von einer Veränderung in der elektrochemischen Polarität ab, in Folge deren das Eisen negativer, als es in seinem gewöhnlichen Zustande ist, geworden wäre, gerade wie ein Metall, welches man an einem Punkte mit einem positiveren in Berührung bringt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ertheilt allen thierischen Stoffen, die damit bestrichen werden, eine anfangs weisse und dann schwarze Farbe, und diese Farbe kann nicht weggewaschen werden. Sogar Marmor, Achat Jaspis schwärzt es, wenn sie, damit bestrichen, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Man schwärzt Haare und Bart mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Aether, womit die Haare mit der Vorsicht bestrichen werden, dass die Haut nicht davon getroffen wird, welche ebenfalls dadurch schwarz werden würde. Löst man das neutrale Salz in ein wenig mit Gummi versetztem Wasser auf, so kann man sich dieser Auflösung bedienen, um auf Leinewand und Baumwolle zu zeichnen. Man bestreicht vorher die Stelle mit einer Auflösung von Pottasche und trocknet es, damit das Zeug steif wird und eine glatte Oberfläche an-

nimmt; dann schreibt man mit der Silberauflösung darauf und lässt das Geschriebene eine Weile im Fenster, am besten im Sonnenschein liegen. Nach einem Tage wird die Stelle mit Wasser gewaschen, und das Geschriebene hat jetzt eine schwarze Farbe, die nicht mehr ausgelöscht werden kann. Die Pottasche dient theils um das Zeug steif zu machen, theils um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zeug zu verhindern. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser widersteht der Fäulniss besser, als irgend ein anderer Stoff; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert. Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniss, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Salpetersaures Silberoxyd dient als Arzneimittel, sowohl zum inneren als äusserlichen Gebrauch. Im ersteren Falle wendet man es im krystallisirten Zustande an, und es wird dann in den Offizinen *Argentum nitratum* genannt; im letzteren Falle schmilzt man es, bis es eine schwarze Farbe annimmt, giesst die geschmolzene Masse in Formen zu Stangen, die man *Lapis infernalis* oder Höllenstein nennt, und bedient sich derselben als Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse damit wegzunehmen. Es geschieht oft, dass man in den Apotheken dieses Salz von kupferhaltigem Silber bereitet erhält; in diesem Falle giebt es eine grüne oder blaugrüne Auflösung, und plagt den Kranken sehr, ätzt aber weniger. Die Ursache dieser Ungleichheit ist, dass das Silbersalz vom nassen Flecken, den es bei der Berührung unmittelbar trifft, zersetzt wird, und auf diese Stelle seine Wirkung ausübt, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz wird dagegen von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde und reizt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen. Eine andere Verfälschung dieses Salzes besteht darin, dass man beim Schmelzen Salpeter zusetzt und dann die gemengte Salzmasse in Stangenform giesst. Dieser Betrug ist leicht zu entdecken, wenn man etwas vom Salz auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, wobei es sich mit Detonation reducirt und auf der Kohle ein Silber und einen Fleck hinterlässt, die stark alkalisch reagiren.

Salpetersaures Silberoxyd - Ammoniak, $\dot{Ag}\ddot{N} + 2\ddot{N}H^3$. Die Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in warmen Ammoniak giebt beim Erkalten oder beim Verdunsten im Dunkeln ein krystallisirtes basisches Salz, in welchem, nach Mitscherlich d. J., das salpetersaure Silber mit doppelt so viel Ammoniak, als zur Neutralisation der Säure erforderlich wäre, verbunden ist. Dieses Salz ist im Wasser sehr löslich. Im Dunkeln verändert es sich nicht in der Luft, im Lichte aber schwärzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak. Nach H. Rose saugt trocknes salpetersaures Silberoxyd 1 Doppelatom Ammoniak mehr auf, und giebt eine Verbindung, die $\dot{Ag}\ddot{N} + 3\ddot{N}H^3$ ist.

Salpetersaures Silberoxyd - Quecksilberoxyd, $Hg\ddot{N} + \dot{Ag}\ddot{N}$, ist ein im Wasser leicht auflösliches Doppelsalz, welches in Prismen anschiesst und vom Wasser nicht zerlegt wird. Es ist so zusammengesetzt, dass beide Oxyde dieselbe Menge Sauerstoff enthalten.

Salpetersaures Silberoxyd - Cyankupfer bildet sich, wenn das aus salpetersaurem Kupferoxyd mit Cyanammonium gefällte, noch feuchte Kupfercyanid mit dem Silbersalz übergossen wird. Die Verbindung ist schwarz, im Wasser unauflöslich. Erhitzt, verpufft sie mit grünem Feuer. Uebergiesst man das aus Kalium - Kupfercyanür mit einer Säure gefällte, isabellgelbe Cyankupfer mit der Silberauflösung, so setzt sich augenblicklich metallisches Silber in glänzenden Flittern darauf ab, während sich die Flüssigkeit grün färbt. Durch Erwärmen ist die Zersetzung so vollständig, dass zuletzt nur metallisches Silber übrig bleibt. In der Flüssigkeit ist ausserdem das folgende Silbercyanür - Doppelsalz enthalten, denn beim Vermischen mit Wasser fällt Cyansilber nieder.

Salpetersaures Silberoxyd - Cyanquecksilber, $2Hg\dot{C}y + \dot{Ag}\ddot{N} + 8\dot{H}$, bildet ein Doppelsalz, das man erhält, wenn die Auflösungen der beiden Salze warm mit einander vermischt werden. Bei dem Erkalten schiesst das Salz in durchsichtigen perlmutterglänzenden Krystallen an. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist es schwer auflöslich; bei $+100^0$ verliert es 7,8 Proc. Krystallwasser, wird milchweiss, aber ohne zu zerfallen; bei weiterem Erhitzen schmilzt es und

brennt gleich darauf mit starker, purpurrother Flamme und starkem Geräusch ab. Es ist so zusammengesetzt, dass das Quecksilber, um salpetersaures Quecksilberoxyd zu werden, doppelt so viel Salpetersäure aufnehmen würde, als das Silbersalz enthält.

Salpetersaures Silberoxyd-Cyansilber, $2\dot{A}g\ddot{C}y + \dot{A}g\ddot{N}$. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn frisch gefälltes Cyansilber in einer kochenden, etwas concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aufgelöst wird. Beim langsamen Erkalten krystallisirt das Salz in feinen sehr glänzenden Prismen. Von Wasser wird es zerlegt in salpetersaures Silberoxyd und in zurückbleibendes Cyansilber. Beim Erhitzen detonirt es mit Heftigkeit, unter Zurücklassung von cyanhaltigem Silber. Es enthält kein Wasser. — Wöhler, welcher diese drei Doppelsalze von Cyanüren mit salpetersaurem Silberoxyd entdeckt hat, versuchte vergebens, analoge Verbindungen mit noch anderen Cyanüren hervorzubringen. Die Cyanüre von Nickel, Zink und Eisen geben mit dem Silbersalz sogleich salpetersaure Salze und Cyansilber.

Salpetrigsaures Silberoxyd. 1. *Neutrales*, $\dot{A}g\ddot{N}$. Nach Mitscherlich erhält man es auf folgende Art: Man schmilzt salpetersaures Natron bei gelindem Glühen, bis eine Probe, die man herausgenommen, und im Wasser gelöst hat, mit neutralem salpetersauren Silberoxyd einen dunklen Niederschlag giebt. Diese dunkle Farbe rührt davon her, dass, nachdem alle Salpetersäure zerstört ist, etwas salpetrige Säure ausgetrieben wird, so dass das Salz freies Kali enthält, welches Silberoxyd fällt. Mit der Auflösung der geschmolzenen Masse fällt man eine Silberauflösung, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit ein wenig kaltem Wasser aus, löst ihn in der geringsten Menge kochendem Wasser auf und filtrirt das ungelöste Silberoxyd kochendheiss ab. Beim Erkalten setzt sich das Salz in farblosen Prismen ab. Es löst sich bei $+ 15^{0}$ in 120 Th. kaltem Wasser. Durch Zusammenreiben mit einer gleichen Atomgewichts-Anzahl von Chlorüren bereitet man vermittelst dieses Salzes andere salpetrigsaure Salze.

2. *Basisches salpetrigsaures Silberoxyd.* Folgendes sind die Angaben von Proust: Man lässt pulverförmiges Silber

mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd eine Stunde lang oder so lange, bis sich kein Silber mehr auflöst, kochen, so wie wir es bei dem entsprechenden Bleisalz sahen. Es bildet sich eine hellgelbe Auflösung, die schwer krystallisirt; abgedampft, bis ihr spec. Gewicht 2,4 ist, hat sie noch keine Neigung zur Krystallisation; aber noch mehr abgedampft, gesteht sie zu einer Salzmasse. Wird diese mit Wasser übergossen, so zersetzt sich das Salz in ein neutrales, welches aufgelöst wird, und in ein überbasisches, welches als ein gelbes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man kann das neutrale Salz auch erhalten, wenn das basische mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und das niedergeschlagene Chlormetall abgeschieden wird. Das salpetrigsaure Salz wird in der Luft zu salpetersaurem oxydirt. Proust, welcher dieses Salz entdeckte, sah es als ein salpetersaures Silberoxydul an. Verschiedene der von ihm damit angestellten Versuche verdienen angeführt zu werden. Die Auflösung des basischen Salzes schlug Lackmustinktur als blaue Farbe nieder und die Auflösung wurde neutral. Cochenilltinktur gab damit eine violette, mit dem salpetersauren Salze dagegen eine Scharlachfarbe, und die Indigauflösung in Schwefelsäure wurde ganz farblos, wobei sich Silber reducirte. Kaustisches Ammoniak schlug daraus metallisches Silber nieder, und die Auflösung enthielt nachher keine salpetrige Säure, sondern Salpetersäure, Ammoniak und Silberoxyd, letzteres im Ueberschuss von Ammoniak aufgelöst. Tröpfelt man einige Tropfen des basischen, salpetrigsauren Salzes in kochendes Wasser, so wird das Gemenge zuerst gelb, dann roth und endlich schwarz, und die salpetrige Säure wird auf Kosten des Oxyds zu Säure oxydirt.

Phosphorsaures Silberoxyd. A. Salze von ^{a}*Phosphorsäure. Neutrales*, $\dot{Ag}^2\ddot{\dot{P}}$, wird durch Fällung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit einem ^{a}Phosphat erhalten. Es ist ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver, welches leicht zu einer klaren Masse schmilzt. *Zweifach*, $\dot{Ag}\ddot{\dot{P}}$, entsteht, wenn frisch geglühte Phosphorsäure in eiskaltem Wasser gelöst, und mit dieser Lösung eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird. Es ist ein weisses Pulver, welches beim Auswaschen allmählig von seiner Säure verliert. Es ist

so leicht schmelzbar, dass es schon bei + 100° erweicht und zusammenbäckt; bei wenigen Graden darüber schmilzt es zu einer klaren durchsichtigen Masse, die nach dem Erkalten glasig ist und zerspringt. *Sesquiphosphat*, $\dot{Ag}^3\ddot{P}^2$, entsteht aus dem vorhergehenden, wenn es in Pulverform in Wasser gelegt, und dieses allmählig und unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt wird, wobei das neu gebildete Salz nach und nach zu einer terpenthinartigen Masse zusammenklebt. Aus dem Wasser genommen und erhitzt, trocknet es zuerst und wird weniger weich, dann schmilzt es, aber schwerer als das Biphosphat, zu einer klaren Masse. *Basische* [a]*Phosphate* hat man noch nicht hervorzubringen versucht.

B. Salze von [b]*Phosphorsäure. Halb - basisches*, $\dot{Ag}^3\ddot{P}$, wird erhalten, wenn ein [b]Phosphat in eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd eingetropft wird, wobei das basische Salz als ein schön citronengelbes Pulver niederfällt. Es ist in kaustischem Ammoniak leicht löslich, und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung in kleinen, gelben Krystallkörnern ab. *Neutrales*, $\dot{Ag}^2\ddot{P}$, entsteht, wenn das basische in warmer, concentrirter Phosphorsäure aufgelöst, und die Lösung verdunstet wird. Dabei bilden sich grosse, blättrige, farblose Krystalle, die vom Wasser partiell zersetzt werden mit Zurücklassung von gelbem basischen Salz. Am leichtesten erhält man es durch Vermischung von überschüssiger Phosphorsäure mit salpetersaurem Silberoxyd, und Verdunstung der Flüssigkeit bei gelinder Wärme. In der Luft verändert sich dieses Salz nicht.

Wird abgedampfte Phosphorsäure in einem Silbertiegel geschmolzen, so reducirt das Silber ein wenig Phosphor, und wird die Säure nachher aufgelöst, so findet man sie silberhaltig, und in der Flüssigkeit schwimmen glänzende Flittern von Phosphorsilber.

Phosphorige Säure reducirt das Silberoxyd, zumal beim Erhitzen der Flüssigkeit.

Ueberchlorsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\dddot{C}l$, bildet nach dem Abdampfen in der Wärme ein weisses Pulver. Es zerfliesst rasch; ist in wasserfreiem Alkohol löslich. Die Lösung im Wasser wird im Sonnenlicht braun. Das trockne Salz lässt sich schmelzen, wird aber die Temperatur zu hoch, so ver-

wandelt es sich auf einmal, unter der Glühhitze, in Sauerstoffgas und Chlorsilber.

Chlorsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{\dot{C}}l$. Es entsteht, wenn Wasser mit Chlor gesättigt wird, welches mit überschüssigem, kohlensaurem Silberoxyd gemengt worden ist. Das Salz ist im Wasser leicht auflöslich. 2 Th. kochendheisses Wasser lösen einen Theil des Salzes auf, welches bei dem Erhalten zum Theil in kleinen, undurchsichtigen, rhomboïdalischen Krystallen anschiesst. Im Alkohol ist es auflöslich. Es wird von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, und sogar von Essigsäure zersetzt. Durch Chlor wird es auf die Art zerlegt, dass sich Chlorsilber bildet, und Ueberchlorsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Die Krystalle dieses Salzes schmelzen, wenn sie erhitzt werden, geben darauf Sauerstoffgas und lassen Chlorsilber zurück. Mit Schwefel gemischt, verpuffen sie bei einem gelinden Druck mit noch grösserer Heftigkeit, als chlorsaures Kali.

Bromsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{\dot{B}}r$, ist im Wasser wenig löslich; schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, welches sich im Lichte schwach schwärzt.

Ueberjodsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{\dot{I}}$, wird erhalten, wenn man basisches, überjodsaures Natron in verdünnter Salpetersäure auflöst und diese Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. Der Niederschlag ist grünlich gelb. Er ist ein basisches Salz, welches man in warmer Salpetersäure bis fast zur Sättigung auflöst. Bei gelindem Abdampfen schiesst das neutrale Salz in pomeranzenfarbenen Krystallen an, die kein Wasser enthalten. Von Wasser wird es zersetzt, welches die Hälfte der Jodsäure auszieht und ein schwarzes Salz zurücklässt, welches beim Reiben roth wird. Es ist *einfach-basisches überjodsaures Silberoxyd* mit 1 Atom Wasser, $\dot{Ag}^2\ddot{\dot{I}} + \dot{H}$. Dasselbe Salz mit 3 At. Wasser entsteht beim Fällen des Silbersalzes; man erhält es in strohgelben, glänzenden Krystallen, wenn man die Auflösung in warmer verdünnter Salpetersäure erkalten lässt. Wird es mit Wasser gekocht, so verliert es 2 Atome Wasser, und verwandelt sich in das vorhergehende Salz.

Jodsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{\dot{I}}$, ist ein weisser unauflöslicher Niederschlag, welcher in kaustischem Ammoniak auflöslich ist.

Versetzt man diese Auflösung mit schwefliger Säure, so schlägt sich Jodsilber nieder, und die schweflige Säure wird in Schwefelsäure verwandelt.

Kohlensaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{C}$, ist ein weisses, unauflösliches Pulver.

Oxalsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{\dot{C}}$, ist ein weisses unauflösliches Pulver, welches bei einer höheren Temperatur schwach explodirt.

Oxalsaures Kali-Silberoxyd, $\dot{K}\ddot{\dot{C}} + \dot{Ag}\ddot{\dot{C}}$, wird durch Sättigung von zweifach-oxalsaurem Kali mit kohlensaurem Silberoxyd erhalten. Das Salz ist leicht auflöslich und bildet rhomboëdrische, an der Luft unveränderliche Krystalle.

Borsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{B}$. Dieses, das neutrale Salz entsteht, wenn man eine Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von Borax vermischt. Das Salz fällt als ein schweres, krystallinisches Pulver nieder, welches im Wasser schwer löslich, aber nicht unlöslich ist. H. Rose zeigte zuerst, dass dieser Niederschlag nicht dem Borax proportional zusammengesetzt ist. Auch fand derselbe, dass wenn bei dieser Fällung der Borax in vielem Wasser, z. B. in seinem 30 bis 40fachen Gewicht aufgelöst ist, bloss Silberoxyd gefällt wird. Dies beruht jedoch nicht auf einer zersetzenden Wirkung des Wassers auf das Silbersalz, denn dieses ist in geringem Grade in Wasser löslich, und diese Lösung lässt sich ohne Trübung mit mehr Wasser verdünnen.

Essigsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{A}$, erhält man durch Auflösung des kohlensauren Oxyds in Essigsäure. Es schiesst in nadelförmigen Krystallen an, die Perlenmutterglanz haben, die leicht und voluminös sind. Es erfordert 100 Theile kaltes Wasser zu seiner Auflösung, und man kann es daher am besten erhalten, wenn concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Kali zusammengemischt werden, wobei der erhaltene Niederschlag abgeschieden, in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt wird. Es enthält kein Krystallwasser. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht zersetzt, stösst Essigsäure aus, und giebt in offenen Gefässen reines metallisches Silber, welches die Form der Krystalle behält. Destillirt man dieses Salz, so giebt es, nach Chenevix,

concentrirte Essigsäure, die ziemlich rein und frei von der ätherartigen Flüssigkeit ist, welche bei der Destillation anderer essigsaurer Metallsalze hervorgebracht wird.

Weinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{T}$, ist ein weisses, schwer auflösliches Pulver. In kaustischem Ammoniak ist es löslich, und wird diese Auflösung in der Wärme verdunstet, so setzt sie metallisches Silber ab, welches öfters in Gestalt einer metallischen Haut die Oberfläche des Gefässes überkleidet.

Weinsaures Kali-Silberoxyd, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Ag}\bar{T}$, ist ein unauflösliches, pulverförmiges Doppelsalz, welches ebenfalls in kaustischem Ammoniak löslich ist, sich aber nicht beim Abdampfen zersetzt.

Brenzweinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}^{p}\bar{T}$, ist ein weisser, in Säuren löslicher Niederschlag.

Citronensaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{C}$, ist ein wenig lösliches, weisses Pulver. In völlig trocknem Zustand erhitzt, zersetzt sich dieses Salz mit ausgezeichneter Heftigkeit. Ungleiche Sättigungsstufen sind nicht untersucht.

Aepfelsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{M}$, wird durch Digestion von Aepfelsäure und Silberoxyd erhalten, wobei die Masse unter Entwickelung von kohlensaurem Gas zuerst braun und dann farblos wird. Das Salz trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Wird die Auflösung desselben mit Aepfelsäure vermischt, so setzt sich ein saures Salz in krystallinischen Körnern ab, das im Wasser leicht auflöslich, und daraus wieder krystallisirbar ist.

Ameisensaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{F}$, schiesst schwierig in leicht auflöslichen, rhomboïdalen Krystallen an. Die künstlich hervorgebrachte Ameisensäure wird vom Silberoxyd zersetzt. Es entbindet sich Kohlensäure, und das Silber wird reducirt. Durch doppelte Zersetzung von ameisensaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd bekommt man jedoch eine Verbindung, die sich einige Zeit erhält. Nach Göbel scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen ab, die theils sechs-, theils vierseitige Tafeln sind. Schon beim Trocknen fängt es an, zersetzt zu werden und wird bleigrau, noch ehe es trocken ist. Ameisensaures Bleioxyd, von künstlicher Ameisensäure, reducirt das Silber aus seinem salpetersauren Salz.

Bernsteinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{S}$, löst sich nur langsam auf, und krystallisirt in langen, dünnen Blättern.

Cyansaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\dot{C}y$, fällt bei dem Vermischen von cyansaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weisses Pulver nieder, das in kochendem Wasser etwas auflöslich ist. Bei dem Glühen wird dieses Salz schwarz, schmilzt und entzündet sich, auch bei abgehaltener Luft, mit Geräusch. In Ammoniak ist es leicht auflöslich, und bei dem Verdampfen des Ammoniaks schiesst es in grossen, halbdurchsichtigen, blättrigen Krystallen an, welche viel Ammoniak enthalten, das sie an der Luft und in Berührung mit Wasser bald wieder verlieren, und dabei undurchsichtig werden.

Knallsaures Silberoxyd. 1. *Neutrales* (Brugnatelli's Knallsilber), $\dot{Ag}\dot{C}y$. Es wird auf dieselbe Weise wie das knallsaure Quecksilberoxyd erhalten, indem man 1 Th. Silber in 20 Th. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 specifischen Gewichts auflöst, mit Beobachtung alles dessen, was ich bei Bereitung des Quecksilbersalzes angeführt habe. Man erhält es auch auf folgende Art: 100 Gran fein geriebenes, geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd werden in ein geräumiges Glas gelegt und mit einer Unze lauwarmen Alkohols übergossen, womit das Pulver umgerührt wird. Man giesst darauf eine Unze rauchende Salpetersäure auf einmal zu. Die Masse kommt nun in ein heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiss geworden ist, giesst man kaltes Wasser auf das Pulver, wodurch alle Wirkung mit einmal aufhört. Die ganze Operation dauert nur ein paar Minuten. Bei dem Herausnehmen des Pulvers muss man sich in Acht nehmen, sich keines harten Körpers zu bedienen, nicht einmal einer Feder, um die Masse auf das Filtrum zu bringen, sondern es muss nur mit Wasser ausgespült werden, weil man Beispiele gehabt hat, dass die noch nasse Masse durch Berührung mit einem Glasstab explodirt hat, und der Operator von der Explosion getödtet worden ist. Man wäscht es auf dem Filter wohl mit Wasser, und behält es unter Wasser, bis man sich desselben bedienen will, wo man kleine Portionen, höchstens ein oder zwei Gran auf einmal, auf Löschpapier legt, und bei einer sehr gelinden Wärme mit Behutsamkeit trocknet. Es bildet ein krystallinisches Pulver,

welches die Lackmustinktur nicht röthet und in der Luft, durch Einfluss des Lichts, erst roth und dann schwarz wird. Es löst sich in 36 Th. kochendem Wasser auf, und krystallisirt daraus bei dem Erkalten in kleinen, weissen Nadeln. Dieses Salz hat die Eigenschaft, mit Explosion abzubrennen, und zwar in beinahe gleichem Grade, wie das Silberoxyd-Ammoniak, und es übertrifft darin bedeutend sowohl Knallquecksilber, als Knallgold. Ein halber Gran auf eine glühende Kohle geworfen, knallt wie ein Pistolenschuss. Der elektrische Funke, ein hartes Aufdrücken, ein Hammerschlag oder die Berührung mit einem, mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten Glasstab machen es explodiren, und wenn es dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen ist, soll es, nach Trommsdorff, bei der gelindesten Berührung explodiren. Es explodirt ferner, nach E. Davy, wenn man es in kleinen Antheilen in Chlorgas fallen lässt. Die Explosion geschieht mitten im Raume des Gefässes, wesshalb dieses auch nicht zerschlagen wird. Man hat dieses Präparat zur Verfertigung der sogenannten Knallfidibus, Knallerbsen, Knallbonbons und dergl. angewendet, — gefährliche Spielereien, die man wegen der Explosion, die sie bewirken, zum Ueberraschen und Erschrecken missbraucht, deren Verfertigung schon grosse Unglücksfälle verursacht hat, und die überall von Polizei wegen verboten sein sollten *). Vorsichtsmaassregeln, die bei der Bereitung des Präparats nicht ausser Acht gelassen werden

*) Möge folgender Vorfall den jüngeren Lesern zur warnenden Erinnerung dienen. Ein reisender Opticus, der sich vermuthlich mit Bereitung von Knallsilber beschäftigte, hatte nach dem Orte, wo er sich aufhielt, eine kleine Dose mit diesem Präparat kommen lassen. Er musste sie im Posthause öffnen, um ihren Inhalt zu zeigen. Als er den Deckel wieder aufsetzte, war vermuthlich ein Korn dazwischen geblieben, und die Masse explodirte in seiner Hand, die grösstentheils abgeschlagen wurde, und wovon die kleinen Knochenstücke unter dem Tische gefunden wurden, dessen mehrere Zoll dicke Platte zugleich durchlöchert ward. Kleine Stücke der Dose schienen die Brust an mehreren Stellen aufgeritzt zu haben, und der Unglückliche starb am 11ten Tage. Es wurde keiner von den Postbedienten beschädigt, und der Heftigkeit des Knalls ungeachtet, welcher ihnen für einige Zeit lang das Gehör benahm, ging keine Fensterscheibe entzwei, welches durch eine weit schwächere Explosion von Pulver nothwendig geschehen wäre.

müssen, sind: *a*) dass es in einem so geräumigen Gefässe bereitet wird, dass es nicht überläuft; denn wenn das Knallsilber an der auswendigen Seite des Glases trocknet, explodirt es oft, wenn es weggenommen werden soll; *b*) dass man sich nicht der noch warmen Flüssigkeit, worin sich das Knallsilber bildet, mit einem brennenden Lichte nähert, denn die Aetherdämpfe entzünden sich dann in einiger Entfernung vom Gefäss, und die Masse explodirt; und *c*) dass man, wie schon angeführt ist, die Flüssigkeit nicht mit einem harten Körper umrührt, weil man Beispiele hat, dass sie durch Umrühren mit einem Glasstab explodirt hat.

2. *Zweifach-knallsaures Silberoxyd*, $\dot{Ag}\dot{C}y^2$, wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit kaustischem Kali, Natron, Kalk- oder Baryterde zersetzt, wobei sich Silberoxyd abscheidet und ein Doppelsalz sich bildet. Wird die Flüssigkeit abfiltrirt, und dann mit Salpetersäure vermischt, so schlägt sich das saure Salz als ein weisses Pulver nieder, das in kaltem Wasser schwer auflöslich, in kochendem aber leicht auflöslich ist, woraus es bei dem Erkalten anschiesst. Bei dem Erhitzen explodirt es mit Heftigkeit. Nach Liebig's älteren Analysen werden $\frac{2}{3}$ der Base abgeschieden, und das saure Salz wäre dann dreifach-knallsaures, aber nach seiner späteren, mit Gay-Lussac gemeinschaftlich angestellten Analyse, scheidet das Alkali bloss die Hälfte vom Silberoxyd ab, und das Salz ist also zweifach-knallsaures.

Knallsaures Kali-Silberoxyd, $\dot{K}\dot{C}y + \dot{Ag}\dot{C}y$, wird erhalten durch Zersetzung von knallsaurem Silberoxyd mit kaustischem Kali. Die filtrirte Auflösung nimmt dabei gewöhnlich vom Papier eine braune Farbe an, die aber durch Kochen verschwindet. Nach dem Abdampfen schiesst das Salz in weissen, länglichen, glänzenden Blättern an. Es schmeckt metallisch, reagirt nicht alkalisch, ist in 8 Th. kochendem Wasser auflöslich, und explodirt sowohl durch Schlag als durch Erhitzen. Es wird nicht von Chlorüren gefällt.

Knallsaures Natron-Silberoxyd, $\dot{Na}\dot{C}y + \dot{Ag}\dot{C}y$, wird auf gleiche Weise erhalten, und schiesst in kleinen, runden, rothbraunen Schuppen an, die Metallglanz haben. Es ist etwas leichter auflöslich, als das vorhergehende.

Knallsaures Ammoniak-Silberoxyd, $\dot{N}H^4\dot{C}y + \dot{Ag}\dot{C}y$,

erhält man, wenn saures knallsaures Silberoxyd mit Ammoniak gesättigt und krystallisiren gelassen wird. Es explodirt äusserst heftig. *Basisch* wird dieses Salz erhalten durch Auflösung des neutralen in kaustischem Ammoniak mit Hülfe der Wärme. Nach dem Erkalten erhält man eine grosse Menge körniger, glänzender, weisser Krystalle, die metallisch schmecken. Sie lassen sich kaum in der Flüssigkeit berühren, ohne zu explodiren, so lange aber die Flüssigkeit überschüssiges Ammoniak enthält, pflanzt sich die Explosion nicht von einem Korne zum andern fort. Dieses Präparat ist äusserst gefährlich und detonirt dreimal stärker, als eine gleiche Menge des neutralen knallsauren Silberoxydsalzes.

Knallsaures Baryt-Silberoxyd, $\dot{Ba}\dot{C}y + \dot{Ag}\dot{C}y$, krystallisirt in schmuzig-weissen Körnern, ist im Wasser schwer auflöslich und explodirt stark.

Knallsaures Strontian-Silberoxyd, $\dot{Sr}\dot{C}y + \dot{Ag}\dot{C}y$, ist dem vorhergehenden ähnlich.

Knallsaures Kalk-Silberoxyd, $\dot{Ca}\dot{C}y + \dot{Ag}\dot{C}y$, bildet kleine, gelbliche, schwere, in kaltem Wasser leicht auflösliche Krystallkörner.

Knallsaures Talk-Silberoxyd, $\dot{Mg}\dot{C}y + \dot{Ag}\dot{C}y$, bildet zwei verschiedene Verbindungen, die eine ist ein rosenfarbenes, unauflösliches Pulver, das nicht explodirt, sondern nur decrepitirt; das andere schiesst in feinen, weissen, haarförmigen Krystallen an und explodirt stark.

Selensaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{Se}$. In Farbe, Krystallform und Löslichkeit kommt es ganz mit dem schwefelsauren Salz überein. Mit *Ammoniak* bildet es ein basisches Doppelsalz, bestehend, nach Mitscherlich, aus 29,7 Selensäure, 54,26 Silberoxyd und 16,04 Ammoniak, $= \dot{Ag}\ddot{S} + 2\dot{N}H^3$. In der Luft geht das Ammoniak weg.

Selenigsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{S}e$, erhält man, wenn salpetersaures Silberoxyd mit seleniger Säure gemischt wird, wobei sich die Verbindung als ein weisses Pulver abscheidet. Es ist in geringem Grade in kochendem Wasser auflöslich. Kochende Salpetersäure löst es auf, aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man kaltes Wasser zugiesst. Wird die Auflösung mit kochendem Wasser verdünnt, so trübt sie sich

nicht, und wenn man sie einem langsamen Erkalten überlässt, so krystallisirt das Salz in weissen Nadeln. Es wird vom Tageslicht nicht geschwärzt, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Chlorsilber, und giebt nach dem Erkalten eine undurchsichtige, weisse, spröde, im Bruch krystallinische Masse. In strenger Hitze entwickelt sich Sauerstoffgas, es verfliegt selenige Säure, und das Salz überzieht sich mit einem Häutchen von Silber.

Tellursaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{T}e$. Das neutrale Salz entsteht als ein dunkelgelber Niederschlag bei Vermischung einer völlig neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von reinem tellursauren Kali. Von Wasser wird es in eine Auflösung von tellursaurem Oxyd in freier Säure und in ein unlösliches basisches Salz zersetzt. Deshalb entsteht die Verbindung auch nur in einigermaassen concentrirten Flüssigkeiten. Beim Auswaschen auf dem Filtrum wird das Salz immer dunkler, und wäscht man es mit kochendem Wasser, so bleibt zuletzt ein basisches Salz von leberbrauner Farbe zurück, welches $\dot{Ag}^3\ddot{T}e^2$ ist. In kaustischem Ammoniak ist das tellursaure Silber ohne Farbe löslich; vermischt man diese Lösung mit ammoniakhaltigem salpetersauren Silberoxyd und dampft ab, so fällt beim Abdunsten des Ammoniaks schwarzbraunes, zweifach-basisches Salz, $\dot{Ag}^3\ddot{T}e$, nieder. Keines dieser Salze enthält Wasser. — Aus einer concentrirten Silberauflösung fällen sowohl zwei- als vierfach-tellursaures Alkali entsprechende Silbersalze in voluminösen Flocken von reiner rothgelber Farbe. Vermischt man diese Auflösungen in sehr verdünntem Zustand mit einander, so entsteht im ersten Augenblick ein rothgelber Niederschlag, der aber sogleich schwarzbraun, d. h. durch das viele Wasser in basisches Salz verwandelt wird.

Tellurigsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{T}e$, ist ein voluminöser, gelblich-weisser Niederschlag. Es ist in Ammoniak löslich, bei dessen Verdunstung sich ein blaugraues basisches Salz absetzt.

Arseniksaures Silkeroxyd. Das *neutrale* ist noch unbekannt. Arseniksaure Salze, auch geglühte, schlagen *halbbasisches arseniksaures Silberoxyd*, $\dot{Ag}^3\ddot{A}s$, in Gestalt eines braunen, in Säuren löslichen Pulvers nieder. Wie es sich auf nassem Wege zu Arseniksäure verhalte, ist nicht unter-

sucht; schmilzt man aber Arseniksäure mit Silber, so löst sich das Silber mit Entwickelung von arseniger Säure auf, und die Masse schmilzt zum farblosen Glase, welches einen Ueberschuss von Säure enthält. Das Wasser löst die Säure auf, und das braune basische Salz bleibt unaufgelöst zurück. In einer hohen Temperatur giebt es Sauerstoffgas, arsenige Säure und Arseniksilber.

Arsenigsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}^2 \ddot{As}$, wird als ein gelbes Pulver, welches allmählig eine dunkelgraue Farbe annimmt, von arsenigsauren Salzen aus Silberauflösungen niedergeschlagen. Alex. Marcet schlug salpetersaures Silberoxyd als das empfindlichste Reagens für arsenige Säure vor, und gab zur Entdeckung dieser Säure folgende Vorschrift: Man mischt salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak, und taucht in diese Auflösung einen Glasstab, der darauf in die arsenikhaltige Flüssigkeit eingeführt wird, wobei sich ein wolkenähnliches, gelbes Präcipitat um den Glasstab bildet und zu Boden sinkt. Dieses gelingt zwar, wenn die Flüssigkeit von organischen Stoffen, von Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure frei ist, aber wenn diese darin enthalten sind, muss man auf die Art verfahren, wie ich es bei der Arsenikprobe angeführt habe.

Chromsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{Cr}$, wird in der Kälte mit purpurrother, und in der Wärme mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Enthält die Auflösung einen Ueberschuss an Säure, so ist der Niederschlag carminroth, und wenn sie zugleich warm ist, wird viel vom Salze zurückgehalten, welches nachher in kleinen rubinrothen Krystallen anschiesst. Dieses Salz nimmt im Tageslicht eine braune Farbe an. Es wird von Salpetersäure aufgelöst. In strenger Hitze fliesst es, zersetzt sich, und hinterlässt metallisches Silber und eine Schlacke von Chromoxyd.

Chromsaures Silberoxyd-Ammoniak, $\dot{Ag}\ddot{Cr} + 2\dot{N}\dot{H}^3$. Dieses Salz bildet gelbe Krystalle, welche dieselbe Form und Zusammensetzung wie das entsprechende schwefelsaure und selensaure Salz haben. An der Luft verliert es das Ammoniak. Man erhält es durch Auflösen von chromsaurem Silberoxyd in warmem Ammoniak; beim Erkalten krystallisirt es. Es enthält, nach Mitscherlich, 25,74 Chromsäure, 57,32 Silberoxyd und 16,94 Ammoniak.

Vanadinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{V}$. Das neutrale Salz fällt als eine gelbe Masse nieder, die in wenigen Minuten weiss wird. Bei gelindem Erhitzen, oder wenn man es einen Tag lang in der gefällten Flüssigkeit lässt, wird es von Neuem gelb. Das *zweifach-vanadinsaure*, $\dot{Ag}\ddot{V}^2$, bildet eine dunkelorangerothe Masse, die nicht weiss wird, die sich aber beim Auswaschen in geringer Menge im Wasser auflöst. Das vanadinsaure Silberoxyd ist in Salpetersäure und in sehr verdünntem Ammoniak auflöslich. Letztere Auflösung ist blassgelb, und giebt beim freiwilligen Verdunsten ein krystallisirtes basisches Doppelsalz. Von concentrirtem Ammoniak wird sie gefällt. Das saure Salz ist sehr löslich und krystallisirt beim Erkalten.

Molybdänsaures, *wolframsaures*, *antimonsaures* und *tantalsaures Silberoxyd*, bilden weisse, pulverförmige Niederschläge.

Uebermangansaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\dddot{M}n$. Man erhält es, nach **Mitscherlich**, wenn man die warmen Auflösungen von übermangansaurem Kali und neutralem, salpetersaurem Silberoxyd mit einander vermischt und langsam erkalten lässt, wobei das Salz in grossen und regelmässigen Krystallen anschiesst. Um aufgelöst zu bleiben braucht es 190 Th. Wasser von $+15^{\circ}$. In warmem Wasser ist es viel löslicher, verträgt aber nicht Siedhitze, sondern zersetzt sich dabei. Dieses Salz dient zur Darstellung anderer übermangansaurer Salze, indem man damit die Chlorüre der Basen zersetzt. Man reibt zu diesem Endzwek abgewogene relative Quantitäten der zu zersetzenden Salze sehr lange mit Wasser zusammen, lässt das Chlorsilber sich absetzen, und giesst die Flüssigkeit ab.

C. Schwefelsalze von Silber.

Das Schwefelsilber ist eine der stärkeren Schwefelbasen in der Klasse der eigentlichen Metalle. Seine Verbindungen sind im Wasser unauflöslich, dunkelbraun, schwärzen sich bei dem Trocknen und erhalten sich gut in der Luft.

Silber-Sulfocarbonat, $\dot{Ag}''\dot{C}$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich mit tief dunkelbrauner Farbe im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Trocken ist er schwarz, glänzend, schwer zu pulvern; giebt bei der Destillation unbedeutend

Schwefelkohlenstoff, dagegen aber Schwefel und hinterlässt Schwefelsilber, gemengt mit Kohle.

Silber-Sulfocyanhydrat, $\acute{A}g + \acute{H}\acute{C}y$, bildet einen gelben Niederschlag, der sich, zumal wenn die Flüssigkeiten, womit er erhalten wird, etwas verdünnt sind, ziemlich wohl erhält.

Silber-Sulfotellurit, basisches, $\acute{A}g^3\,''Te$, ist ein schwarzer, voluminöser Niederschlag, der unter dem Polirstahl metallischen Glanz annimmt. Bei der Destillation giebt es Schwefel und hinterlässt einen bleigrauen, geschmolzenen Regulus. Dieser verändert sich nicht, wenn er an der Luft geschmolzen wird; er ist geschmeidig wie Blei, lässt sich ausplatten, ohne an den Rändern zu reissen, und scheint Tellursilber zu sein.

Silber-Sulfarseniat, $\acute{A}g^2\,'''\acute{A}s$, fällt mit dunkelbrauner Farbe nieder, und scheint anfangs in der Flüssigkeit aufgelöst zu sein, sammelt sich hierauf, fällt schwer zusammen und wird schwarz. Nach dem Trocknen giebt es eine schwarze Masse, deren Pulver braun ist. Das neutrale und das basische verhalten sich vollkommen gleich. Bei der Destillation giebt es weder Schwefel noch Schwefelarsenik, und schmilzt bei vollem Rothglühen zu einer glänzenden, grauen Metallkugel, ohne etwas Flüchtiges abzugeben. Die Kugel ist weich, zeigt sich unter dem Hammer geschmeidig, und lässt sich nicht pulvern. In offener Luft verbrennt das Arseniksulfid leicht, und es bleibt Schwefelsilber zurück.

Silber-Sulfarsenit, $\acute{A}g^2\,'''\acute{A}s$, bildet einen hellbraunen Niederschlag, der im ersten Augenblick durchsichtig ist, sich darauf ansammelt und schwarz wird. Bei der Destillation giebt es Sulfid und schmilzt, wobei sich noch mehr entwickelt, bis dass das neutrale Salz zurückbleibt, das sich nicht weiter verändert. Es ist eine schwarze metallische Masse, die ein hellbraunes Pulver giebt, ähnlich dem Niederschlage im ersten Augenblicke. Wird eine gesättigte Auflösung von Chlorsilber in kaustischem Ammoniak zu einem Bisulfarsenit gemischt, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, welcher fünffachbasisches Silber-Sulfarsenit ist.

Silber-Sulfomolybdat, $\acute{A}g\,'''Mo$, ist ein schwarzer Niederschlag, der nach dem Trocknen bleigrauen, glänzenden Strich giebt.

Silber-Hypersulfomolybdat, $\dot{Ag}^{''''}Mo$, ist tief dunkelbraun, und nach dem Ausammeln schwarz.

Silber-Hyposulfantimonit, basisches, $\dot{Ag}^{3}\overset{'''}{Sb}$. Es bildet eines der ausgezeichnetsten Silbererze, das *Rothgülden*. Seine Krystalle sind stark und metallisch glänzend, mit einem Stich in's Rothe. Zuweilen enthält diese Verbindung das entsprechende Silber-Sulfarsenit eingemischt, welches mit dem Antimonschwefelsalz isomorph zu sein scheint. Die Krystalle sind alsdann weniger dunkelfarben und sind mit rubinrother Farbe durchsichtig.

XXVIII. Salze von Rhodium.

Die Rhodiumsalze sind noch wenig bekannt. Die Haloïdsalze scheinen roth, und die Sauerstoffsalze gelb, roth oder braun zu sein. Schwefelsalze sind nicht bekannt. Von den Alkalien werden die Rhodiumsalze nicht sogleich gefällt; digerirt man sie aber damit, so setzen sie nach einiger Zeit grünlichgelbes Rhodiumoxyd ab. Von Schwefelwasserstoffgas werden sie schwarzbraun gefällt, aber nur in der Wärme. Bei gelinder Wärme und in trocknem Zustand der Einwirkung von Wasserstoffgas ausgesetzt, werden alle Rhodiumsalze zersetzt und das Rhodium daraus reducirt. Bis jetzt ist vom Rhodium nur eine Reihe von Salzen bekannt.

A. Haloïdsalze von Rhodium.

Rhodiumchlorid, $\dot{R}\dot{C}l^{3}$. Um es darzustellen, giesst man nach und nach Kieselfluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Kalium-Rhodiumchlorid, indem man sogleich damit aufhört, wenn sich kein Kieselfluorkalium mehr abscheidet. Die filtrirte Flüssigkeit verdunstet man zur Trockne und löst die trockne Masse wieder in Wasser, wobei eine kleine Menge Kieselfluorkalium zurückbleibt; man giesst Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung und verdunstet diese zur Trockne, um die letzten Spuren von Kieselfluorwasserstoffsäure auszutreiben. Das trockne Salz ist braunschwarz und ganz unkrystallinisch; es verträgt ziemlich starke Hitze, ohne sich zu zersetzen, und sobald es sich zersetzt, zerfällt es unmittelbar in Chlorgas und metallisches Rhodium, ohne erst auf eine niedrigere Ver-

bindungsstufe überzugehen. An der Luft zerfliesst es; seine Auflösung im Wasser hat eine schöne rothe Farbe. Es hat einen metallischen, schwach zusammenziehenden Geschmack. Es enthält 66,24 Rhodium und 33,76 Chlor.

Rhodiumchlorür-Chlorid, $\dot{R}^2\dot{C}l^5$ oder $\dot{R}\dot{C}l^2 + \dot{R}\dot{C}l^3$. Es entsteht, wenn man feines Pulver von Rhodium (so wie man es durch Reduction der Doppelsalze mit Wasserstoffgas erhält) in einem Strom von Chlorgas erhitzt, wobei es sich allmählig in ein in Wasser und Säuren unlösliches, rosenfarbenes Pulver verwandelt. Es enthält 54,07 Rhodium und 45,93 Chlor, entsprechend einer Zusammensetzung, nach welcher das Salz aus zwei Chlorüren besteht, wovon das eine, auf dieselbe Menge Metall, $\frac{1}{3}$ weniger Chlor als das Chlorid enthält, und welche beide Chlorüre in dem Doppelsalz in solcher Proportion verbunden sind, dass beide gleich viel Rhodium enthalten.

Kalium-Rhodiumchlorid, $K\dot{C}l + \dot{R}Cl^3 + \dot{H}$ oder $2K\dot{C}l + \dot{R}\dot{C}l^3 + 2\dot{H}$. Man bereitet dieses Doppelsalz auf die Weise, dass man fein gepulvertes Rhodium mit seinem gleichen Gewicht Chlorkalium innig vermischt und die Masse so lange in einem Strom von Chlorgas erhitzt, als dieses noch absorbirt wird. Die Hitze kann bis zum dunkeln Glühen erhöht werden, wo die Absorption stärker ist, als bei niedrigerer Temperatur. Man erhält eine ungeschmolzene, schwarze Salzmasse, die sich im Wasser mit schön rother Farbe auflöst. Beim Verdunsten giebt die Auflösung dunkelrothe Krystalle, deren Form selten deutlich ausgesprochen ist. Nach Wollaston sind es rechtwinklige 4seitige Prismen mit 4flächiger Zuspitzung. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich; versucht man es aber aus einer concentrirten Auflösung in Wasser durch Alkohol zu fällen, so bleibt ein Theil des Salzes in der Flüssigkeit aufgelöst, und scheidet sich auch nicht bei fernerem Alkohol-Zusatz ab. Destillirt man diese spirituose Flüssigkeit, so wird der grösste Theil des aufgelösten Salzes zu Metall reducirt. Das krystallisirte Salz enthält 4,77 Procent Wasser, welches nicht bei $+ 100^0$ weggeht, aber bei höherer Temperatur ausgetrieben werden kann, ohne das das zurückbleibende Salz zersetzt wird. Das

wasserfreie Salz enthält 41,5 Proc. Chlorkalium und 58,5 Chlorrhodium; das Chlor im letzteren verhält sich zu dem im Chlorkalium wie 3 : 2. Der Sauerstoff des Krystallwassers reicht gerade hin, das Kalium in Kali zu verwandeln.

Natrium-Rhodiumchlorid, $3\dot{N}a\ddot{C}l + \ddot{R}\ddot{C}l^3 + 18\dot{H}$. Man stellt es wie das Kaliumsalz dar; man nimmt aber 2 Theile Chlornatrium auf 1 Th. Rhodium. Auch erhält man es aus dem Platinerz, nach der beim Rhodium beschriebenen Methode. Es ist im Wasser löslich; beim Verdunsten giebt die Auflösung, welche eine sehr schöne rothe Farbe hat, grosse prismatische Krystalle von dunkelrother Farbe. Das krystallisirte Salz enthält 30 Proc. Krystallwasser, wovon es in trockner Luft einen Theil verliert, indem es sich mit einem rothen Pulver bedeckt. In der Wärme schmilzt es in seinem Krystallwasser, das es mit Hartnäckigkeit zurückhält. Mit Alkohol verhält es sich wie das Kaliumsalz. Das wasserfreie Salz besteht aus 45,55 Chlornatrium und 54,45 Chlorrhodium, welche beide gleich viel Chlor enthalten. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also nicht proportional der des Kaliumsalzes.

Ammonium-Rhodiumchlorid, $2\dot{N}\dot{H}^4\ddot{C}l + \ddot{R}\ddot{C}l^3 + \dot{H}$. Es bildet sich, wenn man zur Auflösung des Chlorürs Salmiak mischt und abdampft. Das Doppelsalz gleicht sehr dem Kaliumsalz, löst sich weniger leicht im Wasser als das Natriumsalz, und zersetzt sich beim Erhitzen unter Zurücklassung von Rhodium.

Vermischt man Natrium-Rhodiumchlorid mit einem gewissen Ueberschuss von Ammoniak, so verliert das Salz allmählig die rothe Farbe und wird gelb. Zugleich schlägt sich ammoniakhaltiges Rhodiumoxyd nieder, und in der Flüssigkeit befindet sich ein basisches Doppelsalz. Verdunstet man zur Trockne und löst den Rückstand im Wasser auf, so bleibt ein gelbes Pulver zurück, welches aus Chlorammonium und Rhodiumoxyd zu bestehen scheint.

B. Sauerstoffsalze von Rhodium.

Schwefelsaures Rhodiumoxyd, $\ddot{R}\ddot{S}^3$. Man bereitet es durch Auflösen des auf nassem Wege dargestellten Schwefelrhodiums in rauchender Salpetersäure; man erhält eine gelblichbraune

Flüssigkeit und ein braunes Pulver. Das letztere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd, und die Flüssigkeit ist eine Auflösung desselben in Salpetersäure. Nachdem man dieselbe von dem braunen Pulver abgegossen hat, löst sich dieses im Wasser auf. Die Auflösung verdunstet zu einem braunen Syrup, ohne Zeichen von Krystallisation. Versucht man das Wasser durch Wärme zu entfernen, so bläht sich das Salz wie Alaun auf und lässt eine sehr aufgeschwollene poröse Masse zurück. Giesst man Wasser darauf, so scheint sie darin unlöslich zu sein, löst sich aber doch nach und nach darin auf, ähnlich gebranntem Alaun. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einigen Stunden an zu zerfliessen, und wird auf diese Weise eher flüssig, als wenn es mit Wasser übergossen ist. Die Farbe der concentrirten Auflösung ist dunkelroth, in's Gelbe ziehend, und ich glaube bemerkt zu haben, dass sie noch röther wird, wenn man sie einige Zeit lang aufbewahrt.

Schwefelsaures Kali-Rhodiumoxyd. Es bildet sich, wenn man Rhodium als feines Pulver mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem bedeckten Platintiegel bis zum schwachen Rothglühen einige längere Zeit erhitzt. Es entwickelt sich allmählig schweflige Säure und das Salz färbt sich dunkel rothbraun. Das Metall löst sich nur langsam auf und es verflüchtigt sich dabei viel Säure. Indessen kann man die Masse erkalten lassen, ihr eine passende Menge Schwefelsäure zusetzen und sie alsdann von Neuem erhitzen. Das erstarrte Salz ist gelb oder dunkelgelb, selten rosenroth. Es löst sich mit gelber Farbe in Wasser, in kaltem sehr langsam, in kochendem rasch. Alkalien schlagen aus dieser Auflösung einen grossen Theil vom Rhodiumoxyd nieder; vollständig wird es aber weder von den Alkalien noch von Schwefelwasserstoff gefällt. Um alles Rhodiumoxyd daraus zu bekommen, muss man das Salz mit einem Ueberschuss von trocknem kohlensaurem Kali oder Natron vermischen und bis zum Rothglühen erhitzen; bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser, bleibt alles Rhodiumoxyd zurück.

Ein anderes schwefelsaures Kali-Rhodiumoxyd erhält man, wenn man dem Chlorür dieser Basen eine gewisse Menge schweflige Säure zusetzt. Nach einigen Stunden setzt die Auflösung, deren Farbe immer blasser wird, ein weisses Pulver

Pulver ab, welches selbst nach dem Auswaschen weiss oder kaum merklich gelb ist. Dieses Salz ist im Wasser fast unlöslich und in Schwefelsäure sehr wenig löslich; beide nehmen davon eine gelbe Farbe an. Alkalien scheiden beim Digeriren Rhodiumoxyd daraus ab. Das Salz enthält 0,28 seines Gewichts Rhodium, und scheint das eigentliche neutrale Doppelsalz zu sein, $= \dot{K}\ddot{S} + \ddot{R}\ddot{S}^3$.

Salpetersaures Rhodiumoxyd, $\ddot{R}\ddot{N}^3$. Man erhält es durch Auflösen des Rhodiumoxyds in Salpetersäure bis zur völligen Sättigung. Es ist ein dunkelrothes, zerfliessliches Salz.

Salpetersaures Natron - Rhodiumoxyd, $\dot{N}a\ddot{N} + \ddot{R}\ddot{N}^3$, bildet dunkelrothe, im Wasser leicht lösliche Krystalle; ist im Alkohol unlöslich.

Essigsaures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung.

Essigsaures Natron-Rhodiumoxyd ist ein im Wasser sehr lösliches, im Alkohol unlösliches, rothes Salz.

XXIX. Salze von Palladium.

Das Palladium bildet zwei Reihen von Salzen, wovon nur die einen, welche vom Oxydul gebildet werden, ein wenig bekannt sind, während man die vom Oxyd gebildeten kaum kennt. Die ersteren sind gelb oder bräunlich gelb. Kaustische Alkalien bilden darin einen gelben Niederschlag, der ein basisches Salz ist und sich im überschüssigen Alkali ohne Farbe auflöst. Von allen vorhergehenden Metallen, Silber und Rhodium ausgenommen, wird das Palladium aus den Auflösungen seiner Salze metallisch gefällt. Dasselbe thun die Zinn- und Eisenoxydulsalze, und, mit Hülfe der Wärme, auch die schweflige Säure. Auch werden sie reducirt, wenn man sie mit Alkohol vermischt und destillirt. Angeblich sollten die Auflösungen der Palladiumsalze, bei Zumischung von Ammoniak und ein wenig Zinnchlorür, eine blaue oder grüne Farbe annehmen; allein diess findet nur statt, wenn das Palladium kupferhaltig war. Auf trocknem Wege werden die Palladiumsalze bei gelinder Wärme durch Wasserstoffgas reducirt.

A. Haloïdsalze von Palladium.

Chlorpalladium. 1. *Chlorür*, Pd-Cl. Es entsteht, wenn man Palladium in Chlorwasserstoffsäure auflöst, der man ein wenig Salpetersäure zugefügt hat; zur Entfernung aller Salpetersäure dampft man die Auflösung zur Trockne ab. Es bleibt eine dunkelbraune krystallinische Salzmasse, die nach dem Verlust des Krystallwassers braun ist. Man kann sie in Glasgefässen schmelzen. In einem Platingefäss erhitzt, nimmt sie Platinchlorür auf und bekommt davon eine bläulich grüne Farbe. So oft man die Auflösung des Palladiumchlorürs zur Trockne verdunstet, wird ein Theil des Salzes unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und löst man es dann wieder im Wasser auf, so hinterlässt es ein rostfarbenes Pulver, welches basisches Palladiumchlorür ist. Das Palladiumchlorür enthält 60,03 Procent Palladium und 39,97 Chlor.

Kalium - Palladiumchlorür, K-Cl + Pd-Cl. Man erhält es, indem man zur Auflösung des vorhergehenden Salzes Chlorkalium mischt, und zur Krystallisation verdunstet. Das Doppelsalz krystallisirt in 4seitigen Prismen von schmuzig gelber Farbe; grössere Krystalle sind bräunlich. Angeblich sollen sie beim Durchsehen in einer Richtung roth, und in einer anderen grün erscheinen. Ich habe diese Angabe nicht bestätigt gefunden; wahrscheinlich bezieht sie sich auf ein kupferhaltiges Salz. Bei gelinder Hitze schmilzt das Doppelsalz, entwickelt aber dabei Chlor, und hinterlässt dann beim Auflösen eine gewisse Menge Palladium. Im Wasser ist es ziemlich leicht löslich, und viel löslicher in heissem als in kaltem. Aus einer warmen concentrirten Auflösung wird es von Alkohol in goldgelben, glänzenden Krystallblättchen niedergeschlagen. Im wasserfreien Alkohol ist es sehr wenig löslich, aber Weingeist von 0,84 spec. Gewicht löst schon eine ziemliche Menge davon auf; destillirt man die Auflösung, so wird das Doppelsalz zersetzt, und es reducirt sich Palladium. Es enthält kein Krystallwasser. Es besteht aus 45,69 Chlorkalium und 54,31 Chlorpalladium.

Natrium - Palladiumchlorür, Na-Cl + Pd-Cl, ist im Wasser und Alkohol leicht löslich, und zieht die Feuchtigkeit der Luft an.

Ammonium-Palladiumchlorür, $\dot{N}H^4\dot{C}l + Pd\dot{C}l$. Es sieht wie das Kaliumsalz aus. Beim Glühen hinterlässt es Palladium.

Nach den Untersuchungen von Bonsdorff bildet das Palladiumchlorür ausserdem mit den meisten anderen Chlorüren Doppelsalze. Er erhielt sie mit den Chlorüren von Barium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Cadmium und Nickel. Alle diese Doppelsalze haben eine bräunliche Farbe und sind im Wasser und Alkohol leicht löslich. Die von Cadmium, Nickel und Mangan sind in der Luft unveränderlich. Das letztere ist fast schwarz, und bildet würfelförmige oder würfelähnliche Krystalle. Die Doppelsalze mit Calcium, Magnesium und Zink sind zerfliesslich.

Palladiumchlorür-Ammoniak entsteht, wenn man zur Auflösung des Chlorürs eine gewisse Menge Ammoniak fügt. Das Ammoniaksalz fällt als ein fleischfarbenes Pulver nieder. Ein anderes Salz der Art erhält man, wenn man in die Auflösung so lange Ammoniak giesst, bis sich das Salz wieder aufgelöst hat, und die Flüssigkeit dann freiwillig verdunsten lässt. Sie ist anfangs gelb und entfärbt sich nach und nach; das Salz setzt sich in farblosen strahligen Krystallen ab, die gewöhnlich mit einem gelben Pulver gemengt sind, das ein drittes basisches Salz ist. Man kennt weder die Zusammensetzung des rothen, noch die des farblosen Salzes. Verdunstet man die ammoniakalische Auflösung bis zur Trockne, so bleibt eine Salzmasse, die beim Behandeln mit Wasser ein gelblich-grünes Pulver zurücklässt, welches mit dem eben erwähnten gelben identisch zu sein scheint. Es enthält kein Wasser und ist nach der Formel $Pd\dot{C}l + \dot{N}H^3$ zusammengesetzt.

2. *Palladiumchlorid*, $Pd\dot{C}l^2$. Es entsteht, wenn man trockenes Palladiumchlorür in concentrirtem Königswasser auflöst, und die Auflösung gelinde erwärmt. Es existirt nur in Auflösung; sie hat eine so dunkelbraune Farbe, dass sie schwarz aussieht. Vom Chlorür unterscheidet sich dieses Salz dadurch, dass es mit Chlorkalium einen rothen Niederschlag bildet, während dieses letztere in der Auflösung des Chlorürs keinen oder einen gelben Niederschlag giebt. Verdünnt man die Auflösung des Chlorids mit Wasser, oder dampft sie ab, so verwandelt es sich, unter Entwickelung von Chlor, in Chlorür.

Kalium-Palladiumchlorid, $K\dot{C}l + Pd\dot{C}l^2$. Man erhält es, wenn man das fein gepulverte Kalium-Palladiumchlorür mit Königswasser behandelt und die darüber stehende Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Das Doppelchlorid bleibt als ein zinnoberrothes Pulver zurück, in welchem man microscopische Octaëder entdeckt. Wenn diese Krystalle so gross sind, dass sie sich mit blossen Augen unterscheiden lassen, so hat das Salz eine braune Farbe. Bis zum Schmelzen erhitzt, verliert es Chlor und verwandelt sich in Chlorürsalz. Kaltes Wasser löst nur eine sehr geringe Menge davon auf, indem es eine gelbliche Farbe und den Geruch nach Chlor annimmt. In heissem Wasser löst es sich unter Entwickelung von Chlor auf, indem es sich grossentheils zersetzt; es schlägt sich Palladiumoxyd nieder und in der Flüssigkeit bildet sich freie Chlorwasserstoffsäure. Durch fortgesetztes Kochen wird es gänzlich zu Kalium-Palladiumchlorür reducirt. Löst man es in verschlossenen Gefässen in siedendheissem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil des Salzes wieder heraus, ohne sich zersetzt zu haben. Die Flüssigkeit enthält nachher Chlorürsalz und riecht nach Chlor. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Doppelsalz ohne Zersetzung, aber nur in geringer Menge aufgelöst; beim freiwilligen Verdunsten der Säure krystallisirt es wieder heraus. Kalter Alkohol wirkt nicht merklich auf dieses Salz und färbt sich nicht damit; kochender Alkohol aber zersetzt es, unter Bildung von Aether. Giesst man kaustisches Ammoniak darauf, so zersetzt sich dieses unter Aufbrausen, nämlich unter Entwickelung von Stickgas, und es bildet sich Chlorürsalz. Vom Wasser, welches die Chlorüre von Kalium, Natrium oder Ammonium enthält, wird es weder aufgelöst noch zersetzt; daher können auch diese Salze, wenn sie dem Doppelchlorid beigemengt sind, mittelst einer passenden Menge Wasser ausgezogen werden. Es enthält kein Wasser. Es besteht aus 62,45 Palladiumchlorid und 37,55 Chlorkalium.

Natrium-Palladiumchlorid hat man bis jetzt noch nicht darstellen können, vermuthlich weil dieses Salz sehr auflöslich und vom Wasser zersetzbar ist.

Ammonium-Palladiumchlorid, $N\dot{H}^4\dot{C}l + Pd\dot{C}l^2$. Man erhält es wie das Kaliumsalz, dem es vollkommen gleicht; auch ist es nicht löslicher.

Die *Bromüre*, *Jodüre* und *Fluorüre* von Palladium sind nicht bekannt. Kalium- oder Natrium-Fluorür in die Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxyd gegossen, bilden darin hellgelbe Niederschläge, die wenig lösliche Doppelsalze sind.

Palladiumcyanür, Pd€y. Das Palladium hat zum Cyan eine grössere Affinität als irgend ein anderes Metall, daher das Palladium aus seinen neutralen Auflösungen selbst durch Cyanquecksilber gefällt wird, wodurch man ein einfaches Mittel zu seiner Scheidung von anderen Metallen besitzt. Man erhält selbst Palladiumcyanür, wenn man Palladiumoxydul mit Cyanquecksilber kocht. Giesst man die Auflösung des letzteren in eine Auflösung von Palladium, die nur wenig Metall enthält, so erscheint der Niederschlag nicht sogleich, sondern die Flüssigkeit trübt sich erst nach einiger Zeit. Der Niederschlag ist blass gelblich und wird nach dem Trocknen graugelb. In der Glühhitze wird das Cyanpalladium zersetzt und hinterlässt metallisches Palladium. Ist die Auflösung eines Palladiumsalzes sauer, so entsteht gar kein Niederschlag. Enthält sie Kupfer, so ist der Niederschlag nach dem Trocknen grünlich; auch ist es nicht möglich, das Palladium durch Fällen mit einem Cyanür von Kupfer zu befreien. Mischt man eine Auflösung von Cyanquecksilber zu einer farblosen Auflösung von Palladiumchlorür in Ammoniak, wovon sich das überschüssige Ammoniak in so weit verflüchtigt hat, dass sie nicht mehr darnach riecht, so bildet sich im ersten Augenblick kein Niederschlag; nach einiger Zeit aber entstehen farblose, glänzende Krystallschuppen, welche *Palladiumcyanür-Ammoniak* zu sein scheinen.

Kalium-Palladiumcyanür. Man erhält es durch Auflösen von Palladiumcyanür in Cyankalium; es krystallirt in feinen, farblosen, geschobenen Prismen, die beim Erhitzen decrepitiren und dann unter Aufbrausen schmelzen.

Palladiumcyanür mit salpetersaurem Palladiumoxydul ist ein Doppelsalz, welches bei Vermischung von salpetersaurem Palladiumoxydul mit dem vorhergehenden Doppelsalz niederfällt. Beim Erhitzen brennt es wie Pulver ab.

Palladiumcyanid, Pd€y^2. Es bildet sich, wenn man eine Auflösung von Cyanquecksilber auf feingepulvertes Kalium-Palladiumchlorid giesst und damit bewegt. Es bildet sich ein

blassrothes Cyanür, das sich bald zersetzt und rein weiss wird, während die Flüssigkeit den Geruch nach Cyanammonium annimmt.

Palladium-Sulfocyanür, $\dot{Pd}\overset{''}{\dot{C}}y$, ist im Wasser leicht löslich.

B. Sauerstoffsalze von Palladium.

Schwefelsaures Palladiumoxydul, $\dot{Pd}\ddot{S}$. Man erhält es durch Zersetzung des salpetersauren mit Schwefelsäure; es ist roth und in Wasser leicht löslich. Glüht man Schwefelpalladium schwach an der Luft, so bedeckt es sich mit einer Rinde von einem dunkelrothen basischen Salz, das bei stärkerer Hitze zersetzt wird. Gleich dem Rhodium, löst sich das Palladium in schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali auf.

Salpetersaures Palladiumoxydul, $\dot{Pd}\ddot{\ddot{N}}$. Es entsteht durch Auflösung des Metalls in Salpetersäure; wenn man nicht erhitzt, entwickelt sich hierbei kein Stickoxydgas. Die Auflösung trocknet zu einer dunkelrothen Salzmasse ein, die bei gelindem Glühen Palladiumoxydul zurücklässt.

Salpetersaures Palladiumoxydul-Ammoniak. Mischt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul Ammoniak, bis sie farblos und der Niederschlag wieder aufgelöst worden ist, so setzt sich, wenn man alsdann bei gelinder Wärme verdunstet, das Doppelsalz in farblosen rechtwinkligen Tafeln ab. Beim Kochen giebt die Flüssigkeit ein pulverförmiges, gelbes basisches Doppelsalz.

Durch neutrale *phosphorsaure*, *arseniksaure*, *oxalsaure*, *weinsaure* und *citronensaure Salze* wird das neutrale salpetersaure Palladiumoxydul mit hellgelber Farbe gefällt.

Knallsaures Palladiumoxydul, $\dot{Pd}\dot{C}y$, entsteht, wenn man die Auflösungen von salpetersaurem Palladiumoxydul und knallsaurem Zinkoxyd mit einander vermischt und abdampft. Es setzt sich als eine unlösliche, geschmacklose, dunkelbraune Masse ab. Nach dem Trocknen ist es olivenbraun. Es explodirt.

XXX. Salze von Platin.

Die Platinsalze sind, in Betracht der vielen Untersuchungen, welche die Chemiker mit diesem Metall angestellt haben,

weniger bekannt, als man erwarten sollte. Man kennt zwei Reihen von Platinsalzen. Die dem *Oxydul* entsprechenden sind am wenigsten bekannt; sie haben eine grünlich gelbe oder zuweilen rothe Farbe, und unterscheiden sich von den dem Oxyd entsprechenden dadurch, dass sie nicht von Salmiak gefällt werden. Kaustisches Kali fällt sie schwarz, und der Niederschlag ist mit schwarzgrüner Farbe in einem Ueberschuss des Alkali's löslich. Die dem *Platinoxyd* entsprechenden Salze sind gelb oder orangefarben; sie werden von Chlorkalium oder Chlorammonium gelb gefällt. Mit den meisten Alkalien und Erden bilden sie Doppelsalze, die durch überschüssig zugesetztes Alkali oder Erde nicht zersetzt werden. Durch Eisenoxydulsalze werden sie nicht gefällt, ausser wenn man zu gleicher Zeit eine Quecksilber-Auflösung zusetzt, in welchem Falle der entstehende Niederschlag eine Verbindung von Platin mit Quecksilber ist. Von Zinnchlorür werden sie rothbraun, von Sulfhydraten schwarz oder braun gefällt. Sie werden weder von Quecksilbercyanid noch von Kaliumeisencyanür niedergeschlagen. Phosphor und die meisten Metalle fällen das Platin in metallischem Zustand.

A. Haloïdsalze von Platin.

Chlorplatin. 1. *Platinchlorür*, Pt Cl. Man erhält es, wenn die Auflösung des Chlorids zur Trockne verdunstet, die Masse pulverisirt und in einer Porzellanschaale auf einer Sandkapelle der Hitze des geschmolzenen Zinns ausgesetzt wird, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Es entweicht Chlorgas und es bleibt zuletzt ein grünlich graues Pulver zurück, welches bei längerem Erhitzen nicht weiter verändert wird. Diese Substanz ist das Chlorür. Es ist in Wasser unlöslich und lässt sich auch nicht mit Wasser benetzen. Von kochender Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht zersetzt, es löst sich aber theilweise in kochender concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, welche davon eine eigne rothe Farbe annimmt, verschieden von der des Chlorids. Diese Auflösung enthält indessen nur Chlorür. Kaustische Alkalien bilden darin einen schwarzen Niederschlag. In der Glühhitze wird das Chlorür zersetzt; es entweichen 0,2641 Chlor, ohne Spur von Wasser, und es bleiben 0,7359 Metall zurück.

Wenn man das Platinchlorid, statt es so lange zu erhitzen, als es noch Chlor entwickelt, nur bis 220° bis 250° erhitzt und das Erhitzen zeitig unterbricht, so löst Wasser aus dem Rückstand eine Verbindung auf, deren Auflösung so tiefbraun ist, dass sie ganz undurchsichtig erscheint. Magnus, der diess zuerst beobachtete, betrachtet diese braune Auflösung als eine Verbindung von Platinchlorür mit Platinchlorid. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit den Chlorverbindungen von Iridium und Osmium, die wir Sesquichlorüre nennen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass sie aus einer analogen Verbindung besteht. Magnus stützt seine Meinung auf folgende Gründe: Verdampft man die Auflösung, so schlägt sich ein braunes Pulver nieder, welches, obgleich es dem eben beschriebenen Platinchlorür nicht gleicht, doch dieselben Elemente in derselben Proportion enthält. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich; vermischt man aber dieses mit der abgegossenen Flüssigkeit, und erhitzt das Gemische mit dem braunen Pulver, so löst sich dasselbe auf. Dampft man die Auflösung bis fast zur Trockne ab, und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so bleibt Platinchlorür ungelöst und das Wasser löst Platinchlorid auf, welches weniger Chlorür enthält. Wiederholt man dieses Verfahren mehrere Male, so kann man endlich alles Platinchlorür abscheiden. Das auf diesem Wege erhaltene Chlorür löst sich sehr leicht in Chlorwasserstoffsäure und giebt eine dunkelrothe Auflösung, in Farbe ganz verschieden von der des Platinchlorids. Magnus betrachtet diese Auflösung als eine Verbindung von Platinchlorür mit Chlorwasserstoff, analog der, welche dieselbe Säure mit Quecksilberchlorid bildet.

Kalium-Platinchlorür, $K\text{Cl} + Pt\text{Cl}$. Dieses Salz ist zuerst von Magnus dargestellt worden. Man erhält es, wenn man zur Auflösung des Platinchlorürs in Chlorwasserstoffsäure Chlorkalium mischt und abdampft. Auch erhält man es, wenn man zur braunen Auflösung der beiden Chlorüre Chlorkalium setzt; es schlägt sich Kalium-Platinchlorid nieder und beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das Chlorür-Doppelsalz. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt dasselbe in rothen, vierseitigen Prismen, von derselben Form wie das entsprechende Palladiumsalz. Beim Erkalten einer heissen Auflösung bildet es körnige Krystalle. In Wasser ist es ziemlich

leicht löslich; die Farbe der Auflösung ist mehr gelb als roth. In Alkohol ist es unlöslich, und aus seiner Auflösung im Wasser wird es von demselben in Gestalt feiner, krystallinischer Fasern von rosenrother Farbe niedergeschlagen. Es enthält kein Wasser und besteht aus 64,25 Theilen Platinchlorür und 35,75 Chlorkalium.

Natrium - Platinchlorür, $Na\dot{C}l + Pt\dot{C}l$. Man erhält es wie das vorhergehende. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und schwer krystallisirt zu erhalten.

Ammonium - Platinchlorür, $\dot{N}H^4\dot{C}l + Pt\dot{C}l$. Man stellt es wie das Kaliumsalz dar. Es hat dieselbe Krystallform, dieselbe Löslichkeit in Wasser und dieselbe Zusammensetzung. Es ist zuerst von Vauquelin beschrieben worden.

Platinchlorür - Ammoniak, $Pt\dot{C}l + \dot{N}H^3$. Man erhält es, nach Magnus, wenn man zur Auflösung des vorhergehenden Salzes überschüssiges kaustisches Ammoniak fügt. Nach einiger Zeit schlägt sich ein grünes, völlig krystallinisches Salz nieder, welches in Wasser, Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak unlöslich ist. Es besteht aus 88,66 Platinchlorür und 11,34 Ammoniak, ohne Wasser.

Quecksilber - Platinchlorür. Eine basische Verbindung, als ein braunes Pulver, fällt nieder, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Auflösung von Platinchlorid vermischt. Bei dem Erhitzen zersetzt sich dieser Körper, es sublimirt sich Quecksilberchlorür und es bleibt Platinoxydul zurück, welches sich bei stärkerer Hitze in metallisches Platin und Sauerstoffgas zersetzt.

Zink - Platinchlorür, $Zn\dot{C}l + Pt\dot{C}l$, wird, nach Hünefeld erhalten, wenn man Zink in einer Lösung von Platinchlorid in Wasser liegen lässt. Das Chlorid wird zuerst zu Chlorür reducirt, und beim Verdunsten der Lösung erhält man kleine, harte, gelbe und glänzende Krystalle, welche das obige Salz sind. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; kochendes löst viel mehr davon auf und setzt es beim Erkalten in Krystallkörnern ab. Von Alkohol wird es aus seiner Auflösung gefällt. Die Mutterlauge, woraus das Salz ursprünglich krystallisirte, enthält Chlorid-Doppelsalz aufgelöst.

2. *Platinchlorid*, $Pt\dot{C}l^2$. Man erhält es durch Abdampfen der Auflösung von Platin in Königswasser. Es bildet eine

rothe Salzmasse, die nach Austreibung des Krystallwassers durch Wärme schwarzbraun ist. Seine von Iridium und von Platinchlorür-Chlorid freie Auflösung im Wasser hat eine rein und intensiv gelbe Farbe. In Alkohol ist es leicht auflöslich, und dieser Auflösung bedient man sich bei Analysen zur Entdeckung der Gegenwart von Kali. In dieser Absicht löst man das Salz, dessen Base man erkennen will, in einer sehr kleinen Menge Wassers auf, und vermischt es mit der Auflösung des Platinchlorids; enthält das Salz Kalium, so scheidet sich dasselbe in Gestalt eines gelben, in Alkohol unlöslichen Doppelsalzes ab; ist kein Kalium vorhanden, so trübt sich die Flüssigkeit nicht. Hierbei hat man aber zu beachten, dass die Ammoniumsalze dieselbe Reaction geben; man muss daher die zu prüfende Verbindung zuvor glühen, um sicher zu sein, dass sie kein Ammoniumsalz enthält.

Ein basisches Platinchlorid ist zwar noch nicht bekannt; versetzt man aber, nach Herschel's Angabe, im Dunkeln eine Auflösung von Platinchlorid mit Kalkhydrat, so dass die Lösung überschüssige Kalkerde enthält, so entsteht kein Niederschlag; setzt man nun die klare alkalische Flüssigkeit unmittelbar den Sonnenstrahlen aus, so bildet sich ein starker weisser Niederschlag, der, nach Döbereiner's Analyse, 1 Atom Platin, 1 Atom Calcium, 2 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor enthält, die man auf mehrfache Weise zusammengepaart betrachten kann, z. B. $Ca\dot{C}l + \dot{P}t$, wie es am einfachsten ist, oder $Pt\dot{C}l^2 + (\dot{P}t + 2Ca)$, wie Döbereiner vorschlägt. Wird diese Verbindung von Chlorcalcium mit Platinoxyd bis zum starken Rothglühen erhitzt, so verliert sie $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts, was theils Wasser, theils der halbe Sauerstoffgehalt des Platinoxyds ist. Es bleibt ein violettes Pulver zurück, bestehend aus einem Gemenge von Chlorkalium und Platinoxydul, woraus sich ersteres durch Wasser ausziehen lässt, das man, zur Entfernung von aller rückständigen Kalkerde, mit etwas Salpetersäure versetzt hat; das Oxydul bleibt dann allein als ein dunkelviolettes Pulver zurück.

Kalium-Platinchlorid, $K\dot{C}l + Pt\dot{C}l^2$. Es schlägt sich nieder, wenn eine Auflösung von Platinchlorid mit einer Auflösung von Chlorkalium, oder überhaupt, wenn Platinchlorid mit der Auflösung eines Kaliumsalzes vermischt wird. Es bildet ein citronengelbes Pulver; aus sehr verdünnten Auflö-

sungen allmählig ausgeschieden, bildet es kleine reguläre Octaëder von dunklerer Farbe. In Säuren ist es unlöslich, aber in kaustischem Kali löst es sich mit gelber Farbe. Schmilzt man es mit kaustischem Kali und einer kleinen Menge Wasser, so löst es sich zu einem klaren Liquidum auf, welches sich erst bei anfangendem Glühen zersetzt, unter Abscheidung von Platinoxyd. In kaltem Wasser ist das Kalium-Platinchlorid in geringer Menge löslich, mehr in kochendem; in Alkohol ist es ganz unlöslich, was bei analytischen Untersuchungen zu berücksichtigen ist. Es enthält kein Wasser. Setzt man es der Weissglühhitze aus, so entweicht Chlorgas und es bleibt metallisches Platin mit Chlorkalium zurück. Es ist aber eine starke Hitze erforderlich, wenn die Zersetzung vollständig sein soll. 100 Theile dieses Salzes entsprechen 19,33 Kali und 40,392 Platin.

Natrium - Platinchlorid, $Na\text{-}Cl + Pt\text{-}Cl^2$. Es bildet ein in Wasser und in Alkohol lösliches Salz, welches durch überschüssig zugesetztes Natron nicht gefällt wird. Es krystallisirt in schönen, durchsichtigen, intensiv gelben Prismen, welche in der Wärme verwittern und sich in ein blassgelbes Pulver verwandeln; an der Luft nimmt dieses aber wieder Wasser auf. Die Krystalle enthalten $19\frac{3}{4}$ Procent oder 6 Atome Krystallwasser. 100 Th. dieses Salzes entsprechen 11,72 Natron und 36,4 Platin. In der Glühhitze verhält es sich wie das Kaliumsalz.

Löst man dieses Salz in Alkohol auf und destillirt bis auf $\frac{1}{4}$ Rückstand ab, so bildet sich darin ein eigenthümliches Platinsalz. Dasselbe besteht aus einer Verbindung von Platinchlorür mit Kohlenwasserstoff (Aetherin, C^2H^4), verbunden mit Chlornatrium zu einem Doppelsalz. Sowohl das ätherinhaltige Chlorür, als dessen Doppelsalze werden in der organischen Chemie unter den Zersetzungs-Produckten des Alkohols beschrieben.

Ammonium - Platinchlorid (*Platinsalmiak*), $N\text{H}^4\text{-Cl} + Pt\text{-}Cl^2$. Es ist ein in Wasser wenig lösliches Doppelsalz; es schlägt sich als ein rein citronengelbes, schweres Pulver nieder, wenn man Platinauflösung mit einer Salmiakauflösung vermischt. Löst man es in siedendem Wasser auf und lässt die Flüssigkeit langsam erkalten, so setzt sich das Salz in regulären Octaëdern ab; es ist also mit dem Kaliumsalz isomorph.

Es enthält kein Wasser. In der Glühhitze hinterlässt es 0,4432 metallisches Platin. Bei Zerlegung des Platinerzes erhält man öfters ein unreines Ammonium-Platinchlorid, welches Iridiumsalz enthält, wodurch es ziegelfarben wird. Man hatte angegeben, dieses letztere könne durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden, und in der That löst auch diese Säure mehr Iridiumsalz als Platinsalz auf; allein vollständig kann auf diese Art letzteres nicht vom Iridiumsalz befreit werden.

Platinchlorid-Ammoniak. Man erhält es durch Digestion des neutralen Salzes mit kaustischem Ammoniak. Es ist ein hellgelbes, schwachgrünliches Pulver. Während der Reaction entwickelt sich ein wenig Stickgas, und es scheint, als enthalte das so gebildete Salz eine kleine Menge des entsprechenden Chlorür-Doppelsalzes.

Barium - Platinchlorid, $Ba\dot{C}l + Pt\dot{C}l^2 + 4\dot{H}$. Es krystallisirt in orangegelben Prismen, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. Der Wassergehalt beträgt 11,96 Proc.

Strontium - Platinchlorid, $Sr\dot{C}l + Pt\dot{C}l^2 + 8\dot{H}$, gleicht dem vorhergehenden und enthält 23 Proc. Wasser.

Calcium - Platinchlorid, $Ca\dot{C}l + Pt\dot{C}l^2 + 8\dot{H}$. Es krystallisirt schwierig. Auf Löschpapier gelegt, zerfliesst das Calciumchlorür und wird vom Papier eingesogen, während das Platinchlorid zurückbleibt.

Magnesium-, *Eisen-*, *Mangan-*, *Zink-*, *Cadmium-*, *Kobalt-*, *Nickel- und Kupfer-Platinchlorid* sind isomorph und enthalten 6 Atome Krystallwasser. Die Krystalle sind in der Luft unveränderlich und bilden orangenfarbene, 6seitige Prismen. Das Nickel- und das Kupfersalz sind gelb. Alle verlieren in der Wärme ihr Krystallwasser und verwandeln sich in ein dunkelfarbenes Pulver, welches an der Luft das Wasser, womit sie sich verbinden können, einsaugt, aufschwillt und heller wird. — Diese Doppelsalze, vom Bariumsalz an, sind v. Bonsdorff dargestellt worden.

Fällt man schwefelsaures Platinoxyd mit Chloraluminium, so erhält man, nach E. Davy, eine gelbe unlösliche Verbindung, die in der Glühhitze nur Wasser verliert, und zwar 0,27 ihres Gewichts. — Vermischt man die Auflösungen der oben erwähnten Doppelsalze mit einer kleinen Menge Kali's,

so geben sie einen gelben, pulverigen Niederschlag, der aus einem basischen Doppelsalz besteht; überhaupt zeigen alle diese Doppelsalze grosse Neigung, solche basische Verbindungen zu bilden.

Silber-Platinchlorid. Es schlägt sich als ein gelbes basisches Salz nieder, wenn man die Auflösungen von Platinchlorid und salpetersaurem Silberoxyd mit einander vermischt, wobei sich die Flüssigkeit entfärbt. Kochende concentrirte Chlorwasserstoffsäure entzieht diesem Salze das Platinchlorid und lässt schwach gefärbtes Chlorsilber zurück.

Platinbromid, $PtBr^2$. Es bildet sich, wenn pulverförmiges Platin in einem Gemisch von Bromwasserstoff- und Salpetersäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist rothbraun und giebt beim Abdampfen eine braune, krystallinische Salzmasse. Nach den Versuchen von Bonsdorff verbindet sich dieses Salz mit andern Bromüren zu Doppelsalzen, ganz ähnlich den Chlor-Doppelsalzen, und auch von gleicher atomistischer Zusammensetzung mit diesen. Giesst man eine concentrirte Auflösung von Bromkalium in eine Auflösung von Platinbromid, so entsteht ein cochenillrother, pulveriger Niederschlag, welcher das Kalium-Doppelsalz ist. Im Wasser ist dasselbe ein wenig löslich und krystallisirt beim Verdunsten desselben in intensiv rothen Körnern, die kein Wasser enthalten und aus 31,5 Bromkalium und 68,5 Bromplatin bestehen, $= KBr + PtBr^2$. Das Natriumsalz enthält 13,15 Proc. oder 6 Atome Wasser. Im Uebrigen bilden die Doppelsalze von Natrium, Barium, Calcium, Magnesium, Mangan und Zink prismatische Krystalle von zinnoberrother Farbe, im Wasser leicht auflöslich und in der Luft unveränderlich.

Jodplatin. Die Verbindungen des Jods mit Platin sind von Lassaigne dargestellt worden. Dieselben durch direkte Einwirkung von Jod auf, selbst höchst fein vertheiltes Platin zu erhalten, war auf keine Weise möglich. Die einzige Methode, die zum Ziele führte, war, die Chlorverbindungen des Platins mit Jod zu zersetzen.

1. *Platinjodür*, PtJ, erhält man, wenn Platinchlorür mit einer etwas concentrirten und überschüssig vorhandenen Lösung von Jodkalium gekocht wird. Es dauert $\frac{1}{4}$ Stunde lang und darüber, bis alles Chlorür zersetzt ist. Das Jodür ist ein kohlschwarzes schweres Pulver, nach dem Trocknen die

Finger schwärzend, ohne Geruch und Geschmack, in der Luft unveränderlich, im Wasser und Alkohol unlöslich. Bei einer Temperatur zwischen 300° und 350° zersetzt es sich in Jod und Platin. Von Jodwasserstoffsäure wird das Jodür in geringer Menge mit rother Farbe aufgelöst, in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ist es unlöslich. Verbindungen desselben mit andern Jodüren sind nicht bekannt. Jodkalium, welches man damit kocht, färbt sich wohl gelblich, aber eine bestimmte Verbindung scheint dabei nicht zu entstehen.

2. *Platinjodid*, PtI^2. Man erhält es, wenn man das von aller überschüssiger Säure befreite und im Wasser gelöste Chlorid mit Jodkalium vermischt. Die Flüssigkeit wird zuerst weinroth, ohne gefällt zu werden, und setzt das Jodid erst beim Erwärmen ab. Enthält sie freie Salpetersäure, so wird zugleich Jod gefällt. Das ausgewaschene und getrocknete Jodid ist kohlschwarz und abschmuzend. Zuweilen wird es krystallinisch, und sieht dann wie gestossener Braunstein aus. Es ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich. Im Alkohol ist es in geringem Grade löslich, wird aber beim Abdampfen zersetzt und hinterlässt Jodür. Bei einer bis zu + 131° erhöhten Temperatur verliert es die Hälfte des Jods und wird zu Jodür. Das Jodid wird von Säuren weder aufgelöst noch zersetzt, von Königswasser und Chlor wird es langsam in Chlorid verwandelt. Von Jodwasserstoffsäure wird es gleichwohl aufgelöst, und sättigt man die Säure damit und verdunstet die Auflösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure, so krystallisirt *saures Platinjodid*, $PtI^2 + HI$. Es bildet eine Verwebung von federartig verwachsenen Nadeln, schmeckt herbe und zusammenziehend, nicht sauer, wird in der Luft etwas feucht, giebt beim Erhitzen Jodwasserstoffsäure, dann Jod und hinterlässt Platin von der Form der Krystalle. Wird die Auflösung dieser Verbindung im Wasser mit einer Basis gesättigt, so entsteht ein Doppelsalz.

Platinjodid-Doppelsalze. Sie sind wie die Chlorid- und Bromid-Doppelsalze zusammengesetzt, so dass das Jodid 2mal so viel Jod enthält, als das damit verbundene Jodür.

Kalium-Platinjodid, $KI + PtI^2$, entsteht leicht durch Auflösung des Jodids in Jodkalium. Seine Lösung ist dunkel-

roth. Beim Abdampfen setzt sie kleine, schwarze, rechtwinklige, 4seitig zugespitzte Prismen ab. Es enthält kein Wasser und ist in Alkohol unlöslich.

Das *Natriumsalz* ist zerfliesslich und im Alkohol löslich. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in kleinen, dunkelbraunen quadratischen Tafeln. Das *Barium*- und das *Zink*-*Salz* sind zerfliesslich.

Platinfluorid, PtF^2, bildet mit den Fluorüren von Kalium, Natrium und Ammonium Doppelsalze, die auflöslich, nicht krystallisirbar, gummiartig sind, und beim Wiederauflösen im Wasser sauer werden und ein basisches Salz zurücklassen.

Kiesel-*Platinfluorid* ist ein nicht krystallisirendes, gelbbraunes, gummiähnliches Salz, das sich beim Wiederauflösen im Wasser wie die vorhergehenden verhält.

Cyanplatin ist noch nicht in isolirter Gestalt bekannt. Wahrscheinlich sind die beiden Cyanüre des Platins im Wasser löslich.

Kalium-*Platincyanür.* Dieses schöne Salz bildet sich, wenn man die Auflösungen von Platinchlorid und Kaliumeisencyanür mit einander vermischt und zur Krystallisation verdunstet, oder, nach L. Gmelin, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Platinschwamm und Kaliumeisencyanür in einem Glaskolben oder Tiegel beinahe bis zum Glühen erhitzt, die Masse mit Wasser auszieht, langsam abdampft, die warme Flüssigkeit vom unzersetzt gebliebenen, auskrystallisirten Kaliumeisencyanür abgiesst, und erkalten lässt, wo das Platinsalz anschiesst, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt. Die Krystalle sind dünne, lange rhombische Säulen mit 4flächiger Zuspitzung. Bei durchfallendem Licht sind sie gelb, bei mehr nach der Richtung der Achse auffallendem Licht lebhaft blau. An der Luft verwittert dieses Salz, indem es undurchsichtig und blass rosenroth wird; es behält aber dann noch 12,4 Proc. Wasser zurück, welches erst beim Erhitzen weggeht, bei noch stärkerem Erhitzen wird es weiss, dann pomeranzengelb und schmilzt unter Zersetzung. Von verdünnter Schwefelsäure wird es pomeranzengelb. In warmem Wasser ist es in grosser Menge auflöslich und schiesst daraus beim Erkalten schnell und einem grossen Theil nach wieder an. Seine Lösung erzeugt mit Zink-, Zinn- und Quecksilberoxydul-Salzen einen geringen weissen

Niederschlag, mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen starken, blaulichweissen, mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen braunrothen, mit Kupferoxydsalzen einen grünblauen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dicken smalteblauen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, käsigen, sich nicht im Lichte schwärzenden Niederschlag. Salpetersaures Bleioxyd wird nicht davon gefällt. — Es ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt, ob das Kalium-Platincyanür das Cyanür oder das Cyanid vom Platin enthält. Nach vorläufigen Versuchen von L. Gmelin enthält es das Cyanür, und seine Zusammensetzung ist $K\dot{C}y + Pt\dot{C}y + 3\dot{H}$.

Platin-Sulfocyanid, $Pt\dot{C}y^2$, bildet einen dicken, flockigen, gelben Niederschlag. Es wird von Säuren, so wie von wässrigen Auflösungen der Chlorüre von Kalium, Natrium und Ammonium aufgelöst, woraus es wieder durch Alkohol gefällt wird.

B. Sauerstoffsalze von Platin.

a. Platinoxydulsalze.

Schwefelsaures Platinoxydul, $\dot{P}t\ddot{S}$, erhält man, wenn eine Auflösung des Oxyduls in kaustischem Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgegossen und das niedergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine so sehr dunkelbraune Farbe, dass sie durch eine sehr unbedeutende Menge des Salzes undurchsichtig ist. Mit Wasser verdünnt, nimmt sie eine rothe Farbe an, und scheint mit der Zeit in Oxydsalz verwandelt zu werden. Vauquelin erhielt dieses Salz, als er Platinchlorür so lange mit concentrirter Schwefelsäure digerirte, bis alles Chlor als Chlorwasserstoffsäure weggegangen war. Es bildete einen schwarzen Syrup, der Feuchtigkeit aus der Luft anzog und durch Verdünnung grüngelb wurde. Kaustisches Alkali fällt dasselbe erst nach einigen Tagen mit schwarzer Farbe.

Salpetersaures Platinoxydul, $\dot{P}t\ddot{N}$, erhält man, wenn man das Oxydul in einer verdünnten, farblosen Salpetersäure auflöst. Die Auflösung ist der vorhergehenden an Farbe ähnlich, und trocknet zur honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse

Masse ein, worin sich allmählig auf Kosten der Säure das Oxyd bildet, wenn diese etwas überschüssig zugesetzt war.

Oxalsaures Platinoxydul, $\dot{Pt}\ddot{C}$. Nach Döbereiner erhält man es, wenn man das beim salpetersauren Natron-Platinoxyd erwähnte Platinoxyd-Natron mit einer Lösung von Oxalsäure kocht. Die Säure verwandelt das Oxyd zu Oxydul unter Entwickelung von Kohlensäuregas, und es entsteht eine dunkle Auflösung, die beim Erkalten zuerst grün, hernach schön dunkelblau wird. Aus derselben setzen sich kleine, nadelförmige Krystalle von dunkler, kupferrother Farbe und vollkommenem Metallglanz ab, und in gleichem Maasse wird die blaue Farbe blasser. Diese Krystalle sind das Oxydulsalz. Beim Erhitzen zeigen sie eine Art Verpuffung, jedoch ohne Feuer, und als Zersetzungsprodukte erhält man Platin, Kohlensäuregas und Wasser. Die Mutterlauge wird durch Verdünnung gelb, durch Concentration aber wieder blau.

Essigsaures Platinoxydul, $\dot{Pt}\bar{A}$, erhält man, wenn das nasse Oxydul in Essigsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist grünlich und trocknet zur dunkelbräunlich-grünen Masse ein, die, mit einem Rückstand von etwas Oxydul, von Wasser wieder aufgelöst wird.

2. Platinoxydsalze.

Schwefelsaures Platinoxyd, $\ddot{Pt}\ddot{S}^2$, erhält man, wenn auf nassem Wege bereitetes Schwefelplatin in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die überschüssige Säure bei gelinder Wärme abgedampft wird. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Platin in Königswasser zur Trockne abgedampft, in ein wenig Wasser aufgelöst und mit einer zum Verjagen der Chlorwasserstoffsäure hinreichenden Menge Schwefelsäure vermischt wird, wornach man es auf's Neue zur Trockne abdampft. Das trockene Salz ist beinahe schwarz, und die Auflösung ist dunkelbraun. Edmund Davy giebt an, dass dieses Salz vom Salmiak nicht zersetzt wird, wenn sie nicht zusammen bis zur Trockne abgedampft werden.

Schwefelsaures Kali-Platinoxyd bildet ein im Wasser unauflösliches, basisches Doppelsalz, welches man erhält, wenn schwefelsaures Platinoxyd mit kaustischem Kali gemischt und das Gemisch bis zum Kochen erhitzt wird. Man erhält einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Trocknen schwarz wird.

Die Säuren verändern ihn nicht, nur von kochender Chlorwasserstoffsäure wird er leicht aufgelöst. Es wird weder von Ammoniak, noch von kaustischem Kali verändert, wenn letzteres nicht in sehr concentrirtem Zustande darauf wirkt. In der Glühhitze wird es zersetzt. Es enthält, nach Edm. Davy, 10,84 Proc. schwefelsaures Kali, 10,84 Wasser; das Uebrige ist Platinoxyd.

Schwefelsaures Natron-Platinoxyd ist ein ähnliches Salz. Es enthält 7,11 Th. schwefelsaures Natron, 8,73 Th. Wasser und 84,16 Th. Platinoxyd.

Schwefelsaures Ammoniak-Platinoxyd entsteht, wenn das schwefelsaure Oxydsalz mit Ammoniak vermischt und bis zum Kochen erhitzt wird. Es ist basisch, blassbraun, geschmacklos, pulverförmig und im Wasser unauflöslich. Bei dem Erhitzen verpufft es schwach. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird es zersetzt; mit Hülfe von Wärme löst es sich sowohl in Schwefelsäure als in Chlorwasserstoffsäure auf.

Schwefelsaures Baryt-Platinoxyd bildet ein mit den vorhergehenden schwefelsauren Doppelsalzen analoges, basisches Doppelsalz. Man erhält es, wenn Chlorbarium zu einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd gesetzt wird, wobei man einen im Wasser unauflöslichen Niederschlag erhält. Es wird von kochendheisser concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Von Alkali wird es nicht zersetzt, und soll, nach E. Davy, beim Glühen kein Gas, sondern nur Wasser geben.

Salpetersaures Platinoxyd, $\dot{P}t\ddot{\dot{N}}^2$. Es kann auf verschiedene Weise erhalten werden: *a*) wenn das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst wird; *b*) durch Fällung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurer Baryterde, und *c*) wenn Platinchlorid, so lange sich etwss Doppelsalz absetzt, mit Salpeter gemengt wird, worauf ein Drittel des Platins, als Oxyd mit der Salpetersäure verbunden, in der Auflösung zurückbleibt, die beim Abdampfen eine honigdicke Masse giebt. Nach dem Abdampfen bis zur Trockne und beim Wiederauflösen im Wasser bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Die Auflösung ist dunkelbraun.

Salpetersaures Kali-Platinoxyd erhält man, wenn man zu dem vorigen Salze kaustisches Kali fügt, wobei sich zuerst die Hälfte der Base als Hydrat absetzt, und hierauf die

andere Hälfte als ein basisches Doppelsalz, das viel heller von Farbe ist als das Hydrat.

Salpetersaures Natron-Platinoxyd. Man erhält es, nach Döbereiner, auf die Art, dass man das entsprechende Doppelchlorür bei einer kaum zum Glühen reichenden Temperatur mit Natronhydrat zersetzt, mit Wasser aus der Masse das Chlornatrium auszieht, und das dabei zurückbleibende Platinoxyd-Natron in Salpetersäure auflöst. Diess geht leicht und die Auflösung ist dunkelgelb. In fester Form ist das Salz nicht bekannt. Seine Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd mit gelber Farbe, und dieser Niederschlag ist in Salpetersäure löslich. Seine Zusammensetzung ist nicht untersucht.

Kohlensaures Platinoxyd scheint nicht zu bestehen.

Oxalsaures Platinoxyd, $\ddot{P}t\dot{\ddot{C}}^2$, erhalten durch Auflösung des Hydrats in Oxalsäure, giebt gelbe Krystalle.

Pflanzensaure Platinoxydsalze sind im Allgemeinen nicht bekannt. Wird eine Pflanzensäure mit einer Auflösung von Platinchlorid vermischt und zum Kochen erhitzt, so wird das Platin reducirt. Kocht man z. B. weinsaures Natron mit Platinchlorid, so fällt das Platin theils als ein schwarzes, schweres Pulver nieder, theils überzieht es als eine zusammenhängende, metallglänzende Haut die innere Fläche des Glasgefässes. Es ist jedoch erforderlich, dass die Lösungen frei von überschüssiger Säure seien, indem dadurch die Reduction theils verzögert, theils ganz verhindert wird.

Knallsaures Platinoxyd, $\ddot{P}t\dot{C}y^2$, entsteht, nach E. Davy, wenn knallsaure Baryterde mit schwefelsaurem Platinoxyd vermischt wird. Dabei schlägt sich schwefelsaure Baryterde nieder, die etwas knallsaures Platinoxyd mitnimmt, wodurch sie gefärbt und ganz schwach explodirend wird. Aus der abfiltrirten Auflösung erhält man durch Verdunstung knallsaures Platinoxyd in kleinen gelbbraunen rhombischen Prismen, die in hohem Grade explodirend sind.

C. Schwefelsalze von Platin.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Platin zwei Schwefelbasen habe; bis jetzt sind aber nur Verbindungen mit derjenigen versucht worden, welche dem Oxyde proportional ist, also mit dem Platinbisulfuret. Seine Salze sind dunkel von

Farbe, und mitunter mit einer tief dunkelbraunen Farbe im Wasser auflöslich.

Sulfocarbonat von Platinbisulfuret, $\overset{''}{Pt}\overset{''}{C}^2$, bildet einen schwarzbraunen Niederschlag, der sich mit brandgelber Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Nach dem Trocknen ist er fast schwarz. Bei der Destillation giebt er zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel, und hinterlässt Platinsulfuret.

Sulfotellurit von Platinbisulfuret, basisches, $\overset{''}{Pt}^3\overset{''}{Te}^2$. Aus dem Chlorid durch Zumischung von Kaliumsalz gebildet, bleibt es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, und giebt erst nach einigen Tagen einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird.

Sulfarseniat von Platinbisulfuret, $\overset{''}{Pt}\overset{'''}{As}$, giebt, sowohl neutral als basisch, eine dunkelgelbe Auflösung, die allmählig dunkelbraun wird, ohne sich zu trüben. Schwefelsaures Eisenoxydul fällt daraus eine schwarzbraune, fast schwarze Materie und die Auflösung wird farblos.

Sulfarsenit von Platinbisulfuret, $\overset{''}{Pt}\overset{'''}{As}$, bildet einen Niederschlag, der im ersten Augenblick dunkelgelb ist, hierauf dunkler und zuletzt dunkelbraun wird. Getrocknet ist er schwarz, und giebt ein dunkelbraunes Pulver. Bei der Destillation giebt er leicht einen Theil seines Sulfids ab und schmilzt. Die geschmolzene Masse ist schwarz, hat glasigen Bruch und giebt ein graues metallisches Pulver. In einem Destillationsgefässe bis zum Weissglühen erhitzt, entweicht noch mehr Sulfid, und die Masse schrumpft zu einem porösen Klumpen von hellerer Farbe zusammen. Sie enthält sowohl noch Arsenik als Schwefel, und ist vor dem Löthrohr leicht schmelzbar.

Sulfomolybdat von Platinbisulfuret, $\overset{''}{Pt}\overset{'''}{Mo}^2$, giebt einen dunkelbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist.

Hypersulfomolybdat von Platinbisulfuret, $\overset{''}{Pt}\overset{''''}{Mo}^2$, bildet einen dunkelrothen Niederschlag.

Sulfowolframiat von Platinbisulfuret, $\overset{''}{Pt}\overset{'''}{W}^2$. Beim Vermischen von Platinchlorid mit Kalium-Sulfowolframiat entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, die lange klar bleibt und nachher einen schwarzen Niederschlag giebt.

XXXI. Salze von Iridium.

Nur eine kleine Zahl von Iridiumsalzen ist bekannt. Indessen scheint dieses Metall nicht weniger als vier Reihen von Salzen zu bilden, entsprechend seinen 4 Oxydationsstufen, nämlich:

1. *Iridiumoxydulsalze;* sie sind theils dunkelgrün, theils grünlichbraun.

2. *Iridiumsesquioxydulsalze;* sie sind so tief braun, dass die Auflösungen einiger derselben einem Gemenge von Wasser und venösem Blut gleichen. Von den Alkalien werden sie dunkelbraun gefällt.

3. *Iridiumoxydsalze.* In festem Zustande sind sie schwarz, geben aber ein rothes Pulver; ihre Auflösungen sind dunkelroth und fast undurchsichtig, gehen aber in's Gelbe über, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Von den Alkalien werden sie nicht gefällt.

4. *Iridiumsesquioxydsalze.* Sie sind noch nicht untersucht, man kennt bis jetzt nur das Chlorür davon, welches sich durch die rosenrothe Farbe seiner Auflösung auszeichnet.

A. Haloïdsalze von Iridium.

Chloriridium. 1. *Iridiumchlorür*, Ir Cl. Man erhält es, wenn man fein zertheiltes Iridium bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas erhitzt. Das entstehende Chlorür schwillt zu einem leichten, dunkel olivengrünen Pulver auf, welches an die Körper, womit es in Berührung kommt, stark abfärbt. Bei Rothglühhitze wird dieses Salz wieder zersetzt in Chlorgas und zurückbleibendes Iridium. Im Wasser ist es unlöslich; kochende Chlorwasserstoffsäure löst nur so viel auf, dass sie sich grünlich färbt. Dasselbe ist mit Königswasser der Fall, ohne dass das Chlorür dadurch auf eine höhere Verbindungsstufe gebracht wird. Aber, gleich dem Platinchlorür, ist es in Chlorwasserstoffsäure löslich, wenn es auf nassem Wege bereitet wurde. Behandelt man Iridiumoxydulhydrat mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich ein grosser Theil des gebildeten Chlorürs in der Säure auf und ertheilt ihr eine aus Gelb, Braun und Grün gemischte Farbe. Bis zu einem gewissen Punkt abgedampft, nimmt diese Auflösung eine gelbe Farbe an; nach dem völligen Eintrocknen bei ge-

linder Wärme bleibt auf dem Glase ein gelber durchsichtiger Firniss zurück. Diese Substanz ist in einer kleinen Menge kochendem Wasser mit gelber Farbe löslich; verdünnt man aber die Auflösung mit vielem kalten Wasser, so schlägt sich der grösste Theil des aufgelösten Chlorürs mit grünlich-brauner Farbe nieder, und die Flüssigkeit wird gelblichgrün. Die gelbe Substanz scheint eine Verbindung von Iridiumchlorür mit Chlorwasserstoffsäure zu sein, die durch Verdünnung mit Wasser zersetzt wird. Das Iridiumchlorür enthält 73,59 Proc. Metall und 26,41 Chlor.

Kalium-Iridiumchlorür, K$\dot{C}$l + Ir$\dot{C}$l. Es bildet sich, wenn man eine Auflösung von Iridiumchlorür in Chlorwasserstoffsäure mit Chlorkalium vermischt und abdampft. Auch erhält man es, wenn man Chlorkalium zu einer Auflösung von Iridiumsesquichlorür in Alkohol mischt und letzteren abdestillirt, wobei sich das Salz theilweise niederschlägt, der grösste Theil aber aufgelöst bleibt. Auch wird hierbei etwas Iridium reducirt. Das Doppelsalz bildet eine dunkel grünbraune Auflösung, die nach dem Abdampfen eine undeutlich oder dendritisch krystallisirte Salzmasse zurücklässt, die, so lange sie feucht ist, eine dunkelgrüne Farbe behält, im trocknen Zustand aber gelblichgrün, in's Graue, aussieht. Beim Erkalten einer gesättigten Auflösung setzt es sich als eine körnige, grüne Masse ab. Im Alkohol ist es nicht löslich; indessen wird es von Alkohol nicht vollständig aus seiner wässrigen Lösung gefällt.

Natrium-Iridiumchlorür, Na$\dot{C}$l + Ir$\dot{C}$l. Man erhält es theils durch Vermischen der sauren Auflösung von Iridiumchlorür mit Kochsalz, theils dadurch, dass man eine heisse und concentrirte Auflösung von Natrium-Sesquichlorür durch Salmiak zersetzt. In letzterem Falle schlägt sich Iridiumchlorid in Verbindung mit Chlorammonium nieder, und es bleibt das Chlorür-Doppelsalz in Auflösung. Diese ist grün und giebt beim Verdunsten eine grüne Salzmasse, die zerfliesslich und im Alkohol löslich ist.

Ammonium-Iridiumchlorür, $\dot{N}H^4\dot{C}l$ + Ir$\dot{C}$l. Es entsteht, wenn man zur Auflösung des Iridiumsesquichlorürs Salmiak mischt und gelinde erwärmt. Es schlägt sich dann Iridiumchlorid-Doppelsalz nieder, und die Auflösung wird grün. Beim Abdampfen erhält man eine dem Kaliumsalz

ähnliche Salzmasse, die von wässrigem Weingeist aufgelöst wird.

Alle diese Salze werden durch Königswasser nur schwierig in Chloridsalze verwandelt; in allen enthalten die beiden Chlorüre gleich viel Chlor.

In den Auflösungen der meisten Iridiumchlorüre bildet Ammoniak einen pulverigen, hellen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen hellgrau, in's Grünliche ist, sich in geringer Menge in Wasser auflöst, und sich beim Abdampfen unverändert wieder absetzt. Beim Erhitzen schmilzt er in einem gewissen Grade, bläht sich auf und zersetzt sich, indem er zuerst Ammoniak und dann Chlorwasserstoffsäure und Salmiak giebt und 56,5 Proc. Iridium zurücklässt. Dieser Körper scheint *Iridumchlorür-Ammoniak* zu sein.

2. *Iridiumsesquichlorür*, Ir_2Cl_3. Die beste Methode, dasselbe darzustellen, besteht darin, dass man Iridium mit Salpeter glüht, die Masse mit Salpetersäure übersättigt und digerirt, die unaufgelöst bleibende Masse mit Wasser auswäscht und in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Salpetersäure löst das Kali und eine sehr kleine Menge Iridium auf, und die Chlorwasserstoffsäure verwandelt das zurückbleibende Oxyd in Iridiumsesquichlorür. Hierbei entwickelt sich Chlor und in der Auflösung entsteht kein Chlorid. Auf trocknem Wege erhält man kleine Mengen des Sesquichlorürs sowohl beim Erhitzen von Iridium in Chlorgas, als auch bei Zersetzung des Iridiumchlorürs in Destillationsgefässen durch Glühhitze. Das Sesquichlorür sublimirt sich, und setzt sich auf die weniger heissen Theile des Apparats in Gestalt einer bräunlichgelben, durchaus unkrystallinischen und im Wasser unlöslichen Masse ab. Die Auflösung des Sesquichlorürs ist dunkelbraun, in's Gelbe; seine Farbe ist so intensiv, dass eine kleine Menge des Salzes hinreicht, die Flüssigkeit undurchsichtig zu machen. Beim Abdampfen verwandelt sich die Auflösung in einen Syrup, der bei gelinder Wärme zu einer schwarzen Masse eintrocknet, und die Feuchtigkeit der Luft anzieht. Diese Masse zeigt keine Spur von Krystallisation. Bei höherer Temperatur eingetrocknet, entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure, und behandelt man sie nachher mit Wasser, so lässt sie ein braunes, flockiges, basisches Salz zurück. Das Iridiumsesquichlorür enthält 65,006 Proc. Iridium und 34,994

Chlor; das Iridium ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Chlor als im Chlorür verbunden.

Vermischt man eine Auflösung dieses Salzes mit andern Chlorüren, so entstehen Doppelsalze; giesst man aber einen Ueberschuss von Chlorkalium oder Chlorammonium hinzu, so theilt sich das Sesquichlorür, besonders beim Erhitzen der Auflösung, in Chloridsalz, welches wenig löslich ist und niederfällt, und in Chlorürsalz, welches, wie ich schon oben erwähnte, leichter löslich ist. Die von Chlorkalium und Chlorammonium gebildeten Doppelsalze können bei gelinder Wärme zu schwarzen, nicht krystallinischen Massen eingetrocknet werden. Von Alkohol werden sie aus ihren concentrirten Lösungen in Gestalt brauner Pulver gefällt, die durchaus nicht ins Rothe ziehen; es bleibt aber viel in der alkoholhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, obgleich der Alkohol für sich die trocknen Salze nicht auflöst. Das von Chlornatrium gebildete Doppelsalz ist zerfliesslich und in Alkohol löslich. Von Chlorkalium und Chlorammonium wird es mit Hülfe der Wärme zersetzt, gleich wie diese das Sesquichlorür für sich zersetzen.

Die Lösungen dieser Salze sind von noch dunklerer Farbe als die des einfachen Chlorürs; und sie unterscheidet sich von der eben so dunkeln Farbe der Chloridsalze dadurch, dass sie ins Gelblichbraune sticht, während die Farbe dieser letzteren einen Stich ins Röthlichbraune hat; indessen ist es zuweilen schwer, die beiden Verbindungsstufen durch die blosse Farbe zu unterscheiden. In den Doppelsalzen des Iridiumsesquichlorürs enthält dieses $1\frac{1}{2}$mal so viel Chlor, als das mit ihm verbundene Chlorür.

Dampft man die Auflösung des Kalium-Iridiumsesquichlorürs ab, nachdem man ihr einen Ueberschuss von Chlorkalium zugemischt hat, so setzt sich Kalium-Iridiumchlorid ab, und die Auflösung wird blau, oder zuweilen auch blau ins Purpurfarbene. Ist sie grün, so ist dies ein Zeichen, dass sie Eisen enthält, dessen gelbe Farbe das Grün erzeugt. Die blaue Farbe scheint von einer bestimmt proportionirten Verbindung zwischen einem Iridiumchlorür- und einen Iridiumsesquichlorürsalze herzurühren. Diese Verbindung ist aber von geringer Dauer, denn die Salze trennen sich bald, und es setzt sich Kalium-Iridiumchlorür ab, während die Flüssigkeit

wieder gelblich-braun wird und Kaliumiridiumsesquichlorür enthält.

3. *Iridiumchlorid*, $Ir Cl^2$. Es entsteht, wenn man eine concentrirte Auflösung von Iridiumsesquichlorür mit Königswasser vermischt und gelinde digerirt. Nach Vauquelin erhält man es, wenn man das wenig lösliche Ammonium-Iridiumchlorid mit Wasser vermischt und einen Strom von Chlorgas hindurchleitet, bis das Salz aufgelöst ist; hierbei wird das Ammonium durch das Chlor zersetzt. Auch kann man es durch Zersetzung des Kalium-Doppelsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure bereiten; es bildet eine dunkel-röthlichbraune Auflösung, die viel durchsichtiger ist, als die des Sesquichlorürs, obgleich sie dieselbe Menge Metall enthält. Dampft man das Iridiumchlorid bei starker Wärme ab, so entwickelt sich Chlor und es bildet sich Sesquichlorür; wollte man es mit Hülfe von Wärme eintrocknen, so würde es gänzlich in Sesquichlorür verwandelt werden. Trocknet man eine Auflösung von Chlorid in einem Uhrglase bei höchstens + 40° ab, so erhält man eine schwarze, aufgeblähte, gesprungene, durchaus unkrystallinische Masse, die an den Rändern mit rother Farbe durchsichtig ist. An der Luft zerfliesst sie. Die Auflösung dieses Salzes kann nach allen Verhältnissen mit Alkohol vermischt werden, und beim freiwilligen Verdunsten verbreitet das Gemische einen Geruch nach Aether und giebt einen Rückstand, der hauptsächlich aus Sesquichlorür besteht. Das Iridiumchlorid besteht aus 58,215 Iridium und 41,785 Chlor, das Metall ist also darin mit doppelt so viel Chlor als im Chlorür verbunden.

Kalium-Iridiumchlorid, $K Cl + Ir Cl^2$. Man erhält es, wenn man das geglühte Gemenge von Iridium und Salpeter in Königswasser auflöst, oder wenn man pulverförmiges Iridium mit seinem gleichen Gewicht Chlorkalium vermischt und das Gemenge in einem Strom von Chlorgas bis zum Glühen erhitzt; so lange als noch das Gas absorbirt wird. Man erhält eine ungeschmolzene, schwarzbraune Masse; um sie vom nicht verbundenen Chlorkalium zu befreien, behandelt man sie mit einer kleinen Menge Wasser, und das noch übrige Iridiumpulver scheidet man durch Auflösen der Masse in kochendem Wasser und Filtriren ab. Noch heiss lässt man die Auflösung verdunsten, wobei das Salz in glänzenden schwarzen Octaëdern

krystallisirt, die, ausser in der Farbe, dem entsprechenden Platinsalz gleichen. Am besten krystallisirt es, wenn man die Auflösung bei gelinder Wärme verdunstet. Glüht man dieses Salz mit ein wenig Chlorkalium und pulverförmigem Iridium, so verwandelt es sich in das Sesquichlorür-Doppelsalz. Für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt, verwandelt es sich in dasselbe Salz, und bei längerer Weissglühhitze wird das Iridium vollständig reducirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, und enthält dieses andere Salze aufgelöst, so ist es darin ganz unlöslich, so dass man es aus seiner wässrigen Auflösung grossentheils niederschlagen kann, wenn man ein anderes Salz, besonders Chlorkalium darin auflöst. In siedendheissem Wasser löst es sich in viel grösserer Menge auf; in Masse betrachtet, ist die Auflösung roth, in kleineren Quantitäten, oder verdünnt, ist sie gelb. In Alkohol ist es unlöslich; aus seiner wässrigen Auflösung wird es davon in Gestalt eines dunkel kirschrothen Pulvers niedergeschlagen. Von concentrirtem Ammoniak wird es unter langsamer Entwickelung von Stickgas zersetzt und in das oben angeführte Iridiumchlorür-Ammoniak verwandelt. Bei Gelegenheit des blauen Iridiumoxyds habe ich bereits erwähnt, dass das Kalium-Iridiumchlorid blau wird, wenn man es mit verdünntem Ammoniak behandelt. Es besteht aus 69,437 Iridiumchlorid und 30,563 Chlorkalium. Es enthält kein Wasser. Der Iridiumgehalt darin beträgt 0,40392.

Natrium-Iridiumchlorid, $Na\,Cl + Ir\,Cl^2$. Man stellt es wie das Kaliumsalz dar. Es ist schwärzlich braun; aber hinsichtlich der Krystallform und der Löslichkeit gleicht es vollkommen dem entsprechenden Platinsalz. Auch ist es auf dieselbe Weise zusammengesetzt, und wenn man es erhitzt, verwandelt es sich in ein bräunlichgraues, mehliges Pulver.

Ammonium-Iridiumchlorid, $NH^4Cl + Ir\,Cl^2$. Es schlägt sich als ein dunkel kirschrothes Pulver nieder, wenn man zur Auflösung des Iridiumchlorürs, Sesquichlorürs und Natrium-Iridiumchlorids Salmiak mischt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, viel mehr in heissem, woraus es, wie das Kaliumsalz, in regulären Octaëdern krystallisirt. Es enthält kein Wasser und hinterlässt beim Glühen 0,4432 metallisches Iridium.

4. *Iridium-Sesquichlorid*, $Ir\,Cl^3$. In isolirtem Zustand ist es nicht bekannt; bis jetzt hat man es nur in Verbindung mit Chlorkalium als *Kalium-Iridiumsesquichlorid* erhalten. Bisweilen erhält man es, wenn man Iridium mit Salpeter glüht, die ganze Masse in Königswasser auflöst und zur Trockne verdunstet. Anfangs zieht Wasser aus der so erhaltenen Masse nur Chlorkalium aus; frisches Wasser, welches man alsdann auf die Masse giesst, färbt sich rosenroth, und indem man ferner kleine Mengen Wasser nach einander anwendet, gelingt es, nach und nach alles rosenfarbene Salz auszuziehen, ohne eine bemerkenswerthe Menge vom Kalium-Iridiumchlorid aufzulösen. Man verdunstet die rosenrothen Auflösungen zur Trockne, reibt das Salz zu feinem Pulver und behandelt es mit Alkohol, um das eingemengte Chlorkalium auszuziehen. Das zurückbleibende bräunliche Salzpulver wird im Wasser aufgelöst und die Auflösung freiwillig verdunsten gelassen; das Salz krystallisirt dann in rhomboïdalen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung und von dunkler, brauner Farbe. Im Wasser löst es sich wieder auf, die Auflösung hat eine schöne Rosafarbe, ähnlich einem Rhodiumsalz, nur vielleicht etwas mehr in's Purpurfarbene. Die Farbe des festen Salzes ist dunkler, als die des Rhodiumsalzes. Im Alkohol ist es unlöslich; aus der wässrigen Auflösung schlägt es derselbe als ein blass rosenrothes Pulver nieder; die Auflösung behält jedoch eine Rosafarbe, und der Alkohol kann abdestillirt werden, ohne dass das Salz verändert wird. Dampft man die wässrige Auflösung dieses Salzes bis zur Trockne ab und übergiesst den Rückstand mit Wasser, so bleiben gewöhnlich einige grünliche Flocken zurück, die Iridiumchlorür zu sein scheinen. — Das Kalium-Iridiumsesquichlorid enthält 52,21 Proc. Chlorkalium und 47,79 Iridiumsesquichlorid, und dieses letztere besteht aus 23,01 Iridium und 24,78 Chlor. In diesem Chlorür ist also das Metall mit 3mal so viel Chlor als im Iridiumchlorür verbunden.

Die Umstände, welche die Bildung dieses Salzes begünstigen, sind nicht ausgemittelt. Man kann es nicht willkührlich erhalten, und es ist unmöglich, dasselbe mittelst des Kalium-Iridiumchlorids zu bereiten, weder indem man dieses mit Königswasser behandelt, noch indem man die Auflösung mit Chlorgas sättigt, noch indem man sie mit chlorsaurem Kali

und Chlorwasserstoffsäure behandelt. Seine Aehnlichkeit mit dem Kalium-Rhodiumchlorid ist überraschend; in der Zusammensetzung ist es aber wesentlich davon verschieden. Reducirt man das darin enthaltene Metall mit Wasserstoffgas und schmilzt es mit zweifach-schwefelsaurem Kali, so wird es nicht davon aufgelöst; und erhitzt man es, mit Chlorkalium gemengt, im Chlorgas, so giebt es nur gewöhnliches Kalium-Iridiumchlorid; unmöglich kann man also seine Existenz einem, dem Iridium beigemischten, fremden Metall zuschreiben. Ausserdem kann das Osmium ähnliche rosenrothe Salze bilden.

Cyaniridium. Die Verbindungen des Cyans mit Iridium sind nicht untersucht.

Kalium-Iridiumcyanür. Man erhält es, nach **Booth**, durch sehr schwaches, aber längeres Glühen eines Gemenges von Iridiumpulver mit wasserfreiem Kaliumeisencyanür, am besten in einem kleinen Glaskolben, weil sich bei Luftzutritt die Masse entzündet. Die zusammengesinterte Masse wird zerrieben und mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Verdunsten der fast farblosen Lösung schiesst gewöhnlich noch etwas Kaliumeisencyanür an, und zuletzt krystallisirt das Iridiumsalz. Es bildet lange vierseitige Prismen, die gewöhnlich Zwillingskrystalle sind. Sie sind vollkommen farblos und klar, und haben nicht das Farbenspiel von blau und gelb, wie das Platinsalz. Im Wasser sind sie leicht löslich, im Alkohol unlöslich. Die Auflösung wird nicht durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Sie enthalten kein Wasser. Beim Erhitzen verknistern sie stark und werden dann schwarz. Stärker erhitzt schmelzen sie, und das Iridium scheidet sich ab, indem es öfters die Glasfläche mit einem Metallspiegel überkleidet. — Die Zusammensetzung dieses Salzes ist nicht untersucht.

B. Sauerstoffsalze von Iridium.

Nur wenige derselben sind bis jetzt untersucht. Die *Iridiumoxydulsalze* erhält man durch Auflösen des Hydrats in den Säuren.

Schwefelsaures Iridiumoxydul, $\dot{Ir}\ddot{S}$. Nach gelindem Abdampfen seiner Auflösung bildet das Salz eine bräunlich grüne, glänzende, durchaus nicht krystallinische Masse, die sich mit dunkel gelblich grüner Farbe im Wasser auflöst.

Salpetersaures Iridiumoxydul, $\dot{Ir}\dddot{N}$. Seine Auflösung hat dieselbe Farbe wie das vorige; nach einiger Zeit wird sie zuweilen purpurfarben, verdunstet man sie aber zur Trockne, so nimmt das Salz wieder seine grüne Farbe an. Das mit Salpeter geglühte Iridium bildet mit Salpetersäure eine wenig intensiv purpurrothe Auflösung; verdunstet man dieselbe bei gelinder Wärme zur Trockne, so wird sie so dunkelgrün, dass sie fast schwarz aussieht; die Masse löst sich nachher mit dunkelgrüner Farbe im Wasser. Das salpetersaure Iridiumoxydul zeigt keine Spur von Krystallisation, weder für sich, noch in Verbindung mit salpetersaurem Kali.

Unter den *Iridiumoxydsalzen* ist nur eins bekannt, nämlich:

Schwefelsaures Iridiumoxyd, $\dot{Ir}\dddot{S}^2$. Man erhält es, wenn man Schwefeliridium in Salpetersäure auflöst und die überschüssige Säure abdampft. Das schwefelsaure Salz bleibt alsdann als ein dicker, gelber Syrup zurück, ohne Zeichen von Krystallisation. Im Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; die Auflösung ist orangefarben, und wird nicht von Alkalien gefällt. Chlorbarium bildet darin einen, durch Iridiumoxyd rostgelb gefärbten Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Trocknet man das schwefelsaure Iridiumoxyd ein und erhitzt es weiter, so verliert es Schwefelsäure und lässt ein braunes basisches Salz zurück. Ein ähnliches basisches Salz entsteht beim Rösten von Schwefeliridium.

XXXII. Salze von Osmium.

Das Osmium scheint dieselben Salz-Reihen wie das Iridium zu haben, und die zu derselben Reihe gehörenden Salze dieser Metalle haben im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit hinsichtlich der Farbe, und wahrscheinlich auch hinsichtlich der Krystallform. Sie sind übrigens nicht ausführlicher bekannt, als die Iridiumsalze. Die Gegenwart des Osmiums in diesen Salzen entdeckt man auf die Weise, dass man die Probe mit ein wenig kohlensaurem Natron vermischt und auf einem Platinblech erhitzt; das Osmium giebt sich alsdann sowohl durch den Geruch nach Osmiumsäure zu erkennen, als auch durch die Eigenschaft, die Flamme der Weingeistlampe leuchtend zu machen.

A. Haloïdsalze von Osmium.

Chlorosmium. Erhitzt man über der Spirituslampe Osmium in einem Strom von Chlorgas, so bildet sich ein flüchtiges Gemenge von Osmiumchlorür und Osmiumchlorid. Das erstere, als das weniger flüchtige, setzt sich zunächst am Osmium ab, während das andere in Gestalt eines Rauches dem überflüssigen Chlorgas folgt und sich erst weiter weg condensirt. Man muss diese Körper in einer etwas weiten und hinreichend langen Röhre darstellen, damit sie sich absetzen können, noch ehe sie vom überschüssigen Gas zum Rohr hinausgeführt werden.

1. *Osmiumchlorür*, Os Cl. Es hat eine schön dunkel grüne Farbe, und krystallisirt in der Röhre in sich durchkreuzenden Nadeln. Es braucht zu seiner Auflösung nur sehr wenig Wasser, und zieht die Luftfeuchtigkeit an. Die Auflösung hat eine ausgezeichnet schöne grüne Farbe; sie kann aber nur im Zustande grosser Concentration existiren, und setzt man ein klein wenig Wasser mehr zu, als zur Auflösung des Chlorürs erforderlich ist, so trübt sich die Flüssigkeit und es wird Osmium reducirt. Eine grosse Menge Wasser entfärbt die Auflösung augenblicklich, sie setzt metallisches Osmium ab, und enthält alsdann nur Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure. Fügt man nur so viel Wasser hinzu, um bloss eine anfangende Zersetzung zu bewirken, so fährt diese nachher von selbst fort, und das Osmium bildet einen grauen wolligen Absatz, der den ganzen Raum der Flüssigkeit erfüllt. Löst man das Chlorür in einer concentrirten Auflösung eines alkalischen Chlorürs auf, so zersetzt sich die Portion, die sich mit Chlorür verbindet, nicht. Das Osmiumchlorür besteht aus 73,759 Osmium und 26,241 Chlor.

Doppelsalze von Osmiumchlorür lassen sich noch auf anderen Wegen erhalten, z. B. wenn man die von den höheren Chlorüren des Osmiums gebildeten Doppelsalze in wässrigem Alkohol auflöst und diesen dann abdestillirt. Es bildet sich hierbei Aether, es setzt sich etwas Osmium ab, und der grösste Theil des Salzes ist zu Osmiumchlorür-Doppelsalz reducirt, dessen Auflösung grün ist. Es ist schwer, diese Salze krystallisirt zu erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten bilden sie dendritische Auswachsungen von dunkel-

grüner Farbe, die sich in wässrigem Alkohol, aber viel weniger leicht als im Wasser auflösen.

2. *Osmiumsesquichlorür*, $Os\text{-}Cl^3$. Man kennt es nicht im isolirten Zustande. Das Ammonium-Doppelsalz entsteht, wenn man das ammoniakhaltige Osmiumsesquioxydul in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und zur Trockne verdunstet. Es bildet eine nicht krystallinische, dunkelbraune, fast schwarze Salzmasse, die mit Wasser und mit Alkohol gelblich braunschwarze Auflösungen bildet.

Wenn man die Osmiumsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Quecksilber reducirt, so nimmt die Auflösung zuletzt eine bräunliche Farbe an, und die Reduction geht dann nicht weiter. Verdunstet man die Auflösung, so erhält man ein purpurfarbenes, durchsichtiges, glänzendes, nicht krystallinisches Salz, welches Quecksilber-Osmiumsesquichlorür ist, sich im Wasser wieder auflöst, und dessen Auflösung einen sehr metallischen Geschmack hat. Versucht man, durch Zink oder Eisen das Osmium daraus zu fällen, so schlägt sich statt dessen Quecksilber nieder, und das Osmiumchlorür tritt mit dem gebildeten Chlorür von Eisen oder Zink in Verbindung. Man würde vergeblich versuchen das Osmium aus der braunen Auflösung von Ammonium-Osmiumsesquichlorür durch Zink oder Eisen zu fällen; diese Metalle reduciren es nicht einmal zu Osmiumchlorür.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch folgende Thatsache anführen: Ich hatte ein Gemenge von Osmiumchlorür und Osmiumchlorid in festem Zustande in einer Auflösung von Chlorkalium aufgelöst; als ich diese Auflösung freiwillig verdunsten liess, bekam ich hellbraune, prismatische Krystalle. Sie waren mit gelbgrüner Farbe im Wasser löslich; von wässrigem Alkohol wurden sie aufgelöst und nach einiger Zeit ohne Hülfe von Wärme reducirt. Sie schwärzten die Haut, wie es die Osmiumsäure thut; indessen rochen sie nicht wie diese, und waren in mehrfacher Hinsicht von den vorhergehenden Verbindungen verschieden. In wie fern dieses Salz von dem, welches man mit der Auflösung des Osmiumsesquioxyduls erhält, verschieden sei, weiss ich nicht.

3. *Osmiumchlorid*, $Os\text{-}Cl^2$. Erhitzt man Osmium in Chlorgas, wie ich oben erwähnte, so setzt sich in einiger Entfernung vom Osmiumchlorür ein nicht krystallinisches,

dunkelrothes Pulver ab, und in dem Zwischenraum zwischen beiden Sublimaten sieht man einige gelbe Krystalle sich bilden, welche ihre Entstehung offenbar der Feuchtigkeit des Chlorgases verdanken. Diese Krystalle sind so schmelzbar, dass sie schon durch die Wärme der Hand schmelzen. Setzt man das rothe Pulver der Luft aus, so zieht es Feuchtigkeit an und krystallisirt dendritisch; diese Krystalle behalten die rothe Farbe des Pulvers und schmelzen nicht bei der Wärme der Hand. Die Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften dieser beiden Körper ist noch nicht untersucht; ob z. B. das gelbe Salz Osmiumsesquichlorür ist, und das rothe Osmiumchlorid, oder ob ersteres aus Osmiumchlorid und das zweite aus Osmiumsesquichlorid besteht, oder ob sie beide Osmiumchlorid sind, aber mit ungleichem Wassergehalt. Diese beiden Körper sind mit gelber Farbe in wenigem Wasser löslich. Gleich dem Osmiumchlorür werden sie durch eine etwas grössere Menge Wasser zersetzt; die Auflösung wird zuerst grün vom gebildeten Chlorür und entfärbt sich dann vollständig. Es setzt sich dabei metallisches Osmium als graues Pulver ab, und die Flüssigkeit enthält dann Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure. Das Osmiumchlorid enthält, auf dieselbe Menge Osmium, noch einmal so viel Chlor, als das Chlorür; es besteht aus 58,428 Osmium und 41,572 Chlor.

Kalium-Osmiumchlorid, $K\text{-}Cl + Os\text{-}Cl^2$. Es bildet sich, wenn man ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Osmium und Chlorkalium über der Spirituslampe in einem Strom von Chlorgas erhitzt. Die Masse schmilzt nicht, und das gebildete Doppelsalz ist schwarz, so lange es heiss ist, nimmt aber beim Erkalten eine ähnliche rothe Farbe wie die Menninge an. Es löst sich mit rein citronengelber Farbe im Wasser auf. Eine kochend heisse, gesättigte Auflösung ist dunkelgelb, in's Grünliche, durchaus nicht in's Röthliche. Bei gelinder Wärme verdunstet, giebt sie dunkelbraune, octaëdrische Krystalle, vollkommen ähnlich den entsprechenden Salzen von Platin und Iridium, sowohl hinsichtlich der Krystallform, als der Zusammensetzung. Gleich diesen wird das Osmium-Doppelsalz weder von anderen Doppelsalzen, noch vom Alkohol gelöst, und letzterer schlägt es aus einer gesättigten Auflösung im Wasser in Gestalt eines dunkel zinnoberrothen

Pulvers

Pulvers nieder; dessen ungeachtet bleibt eine Portion Salz aufgelöst, so dass die Flüssigkeit gelb bleibt. Setzt man ein mit der Lösung dieses Salzes getränktes Papier dem Sonnenschein aus, so wird es allmählig, in Folge einer Reduction, blau, welche Farbe sich nicht auswaschen lässt. Dieses Salz verträgt eine schwache Rothglühhitze, ohne zersetzt zu werden, und erhöht man die Hitze bis zu dem Punkt, wo es sich zersetzt, so entwickelt sich Chlor und es scheidet sich metallisches Osmium ab, ohne dass sich eine mittlere Chlorverbindung bildet. Diese bildet sich auch nicht, wenn man das Salz vor dem Glühen mit pulverförmigem Osmium gemischt hat. Schweflige Säure ist, selbst bei Siedhitze, ohne Wirkung auf die Lösung des Kalium-Osmiumchlorids; giesst man aber Salpetersäure auf dieses Salz und erhitzt, so verwandelt sich das Osmium in Osmiumsäure und geht mit den Salpetersäuredämpfen in die Vorlage über. Dieses Salz besteht aus 69,545 Osmiumchlorid und 30,553 Chlorkalium. Es enthält 0,40633 Osmium, und das Osmiumchlorid enthält darin doppelt so viel Chlor als das Chlorkalium.

4. *Osmiumsesquichlorid*, $Os Cl^3$. In isolirtem Zustande ist es nicht bekannt. Das mit Chlorammonium gebildete Doppelsalz erhält man, wenn man Osmiumsäure mit Ammoniak sättigt, die Flüssigkeit dann nach einiger Zeit, ohne sie während dessen zu erhitzen oder dem Sonnenlicht auszusetzen, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt und Quecksilber zufügt. Nach einigen Tagen verliert sie den Geruch nach Osmiumsäure; man giesst sie ab und verdunstet sie zur Trockne. Es bleibt ein braunes dendritisches, im Wasser und Alkohol lösliches Salz zurück. Die Auflösung im Wasser ist bei grosser Verdünnung rosenfarben; aber eine kleine Menge Salz ist hinreichend, ihr eine so intensive purpurbraune Farbe zu geben, dass sie undurchsichtig erscheint. Die Auflösung im Alkohol giebt hinsichtlich der Schönheit der Farbe einer Auflösung von übermangansaurem Kali im Wasser nichts nach; der Alkohol kann ohne Zersetzung des Salzes abdestillirt werden. Gewöhnlich ist ein Theil des erhaltenen Salzes im Alkohol unlöslich; aber es löst sich alles darin auf, wenn man das Salz zum zweitenmale mit Wasser behandelt und die Auflösung zur Trockne verdunstet. Bei

der Destillation hinterlässt das Ammonium-Osmiumsesquichlorid metallisches Osmium. Seine Zusammensetzung ist nicht durch Versuche bestimmt, sondern nur aus der Analogie mit dem entsprechenden Iridiumchlorid geschlossen worden. Es wäre indessen möglich, dass dieses Salz nur eine isomerische Modification des Sesquichlorürs wäre.

B. Sauerstoffsalze von Osmium.

Die *Osmiumoxydulsalze* stellt man durch Auflösen des Osmiumoxydulhydrats in Säuren dar. Die so erhaltenen Salze sind nicht vollkommen rein, denn das Osmiumoxydul enthält stets eine kleine Menge Alkali in chemischer Verbindung. Das *schwefelsaure Osmiumoxydul*, $\dot{O}s\ddot{S}$, ist eine graulichbraune, fast schwarze Salzmasse, die dendritische Auswüchse bildet. Das *salpetersaure Osmiumoxydul*, $\dot{O}s\ddot{N}$, vollkommen gesättigt, trocknet zu einem grünen durchsichtigen Firniss ein. *Phosphorsaures Osmiumoxydul*, $\dot{O}s^2\ddot{P}$, ist eine pulverförmige, wenig lösliche Verbindung.

Die *Osmiumsesquioxydulsalze* erhält man durch Auflösen des Sesquioxyduls in den Säuren. Es sind diess Doppelsalze, denn das Oxyd enthält stets die zur Bildung eines Doppelsalzes hinreichende Menge Ammoniaks. Das *schwefelsaure Salz* trocknet zu einem braunen, glänzenden Firniss ein. Die überschüssige Schwefelsäure kann verjagt werden, ohne dass das Salz eine Zersetzung erleidet; beim Wiederauflösen im Wasser bleibt ein basisches Doppelsalz in braunen Flocken ungelöst zurück. Das *salpetersaure Salz* ist im Wasser wenig löslich, viel mehr in heissem als in kaltem. Nach dem Abdampfen sieht das Salz wie ein Extract aus, und nach völligem Austrocknen ist es pulverförmig oder erdig. An einem Punkte erhitzt, fängt es Feuer und verbrennt wie nasses Schiesspulver, indem es nach allen Seiten hin ein schwarzes Pulver wirft, welches oxydirtes Osmium zu sein scheint.

Unter den *Osmiumoxydsalzen* ist nur das *schwefelsaure* bekannt. Man erhält es, wenn man das Osmiumsulfid in kalter Salpetersäure auflöst. Destillirt man die überschüssige Säure ab, so geht zugleich etwas Osmiumsäure über, und das Salz bleibt als eine dunkel gelblichbraune, syrupartige

Masse zurück. Es zeigt keine Neigung zu krystallisiren. Vom Wasser wird es aufgelöst; die Auflösung hat eine rein gelbe Farbe, einen zusammenziehenden, weder metallischen noch sauren Geschmack und röthet stark das Lackmuspapier. Von den Alkalien wird sie nicht gefällt; von schwefliger Säure wird sie blasser, aber nicht blau, und Chlorbarium erzeugt darin einen gelben Niederschlag, ganz so wie bei den entsprechenden Salzen von Platin und Iridium.

XXXIII. Salze von Gold.

Das Gold scheint zwei Reihen von Salzen zu haben, aber sie sind noch sehr wenig bekannt. Man weiss noch kaum, ob es Sauerstoffsalze von Gold giebt. Pelletier hat gezeigt, dass sich das Goldoxyd nicht in den Säuren auflöst, und dass, wenn auch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure eine kleine Menge auflösen, diese durch Wasser wieder gefällt wird. Auf der andern Seite giebt Mitscherlich an, dass die Selensäure das Gold auflöse, indem sich dieses auf Kosten eines Theiles der Säure oxydire, welche Thatsache die Bildung eines Sauerstoffsalzes anzuzeigen scheint *). Bis jetzt kennen wir nur Haloïd- und Schwefel-Salze vom Gold. Fast alle Haloïdsalze haben eine schöne gelbe oder orangerothe Farbe. Von anderen Salzen unterscheiden sie sich durch die schöne Purpurfarbe (Goldpurpur), welche ihre sehr verdünnte Auflösung mit der von Zinnsesquichlorür bildet. Die Eisenoxydulsalze fällen das Gold aus ihnen metallisch, in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers, welches durch Druck Goldglanz annimmt.

A. Haloïdsalze von Gold.

Chlorgold. 1. *Goldchlorür*, Au Cl. Man erhält es, wenn man die Auflösung des Chlorids in einer Porzellanschale zur Trockne verdunstet und die Masse auf einem Sandbade unter öfterem Umrühren bis zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt, bis sie kein Chlor mehr entwickelt. Das Chlorür bildet eine schwach gelblich weisse Salzmasse, die im Wasser unlöslich ist, und demselben nur dann eine gelbe Farbe ertheilt, wenn

*) Nach Gay-Lussac löst auch die Jodsäure Gold auf.

es noch unzersetztes Goldchlorid enthält. In diesem Falle verwandelt sich die Masse in kleine glänzende, strohgelbe Krystalle. In trocknem Zustande erhält sich dieses Salz unverändert; giesst man aber Wasser darauf, so zersetzt es sich nach und nach in Gold und Chlorid. Diese Zersetzung geht bei Anwendung von siedendem Wasser fast augenblicklich vor sich. Auf einen Theil Gold, der sich als Chlorid auflöst, scheiden sich zwei Theile in metallischem Zustand ab. Das Goldchlorür besteht aus 78,92 Gold und 21,08 Chlor.

Unterbricht man die Abdampfung des Goldchlorids, noch ehe das Salz ganz erstarrt ist, und giesst Wasser darauf, so setzt die flüssige Masse Goldchlorür ab, woraus man schliessen könnte, dass es ein Goldsesquichlorür gebe, welches durch Wasser zersetzt würde.

2. *Goldchlorid*, $AuCl^3$. Man erhält es, wenn Gold in Königswasser aufgelöst und die überschüssige Säure abgedampft wird. Es wird im Wasser mit gelber Farbe aufgelöst, die von einem Ueberschuss an Säure blässer wird, und welche bei dem völlig neutralen Salz dunkelroth ist. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es an der Oberfläche und an der dem Tage zugewandten Seite der Gefässe, worin es aufbewahrt wird, metallisches Gold absetzt. Das Gold wird daraus von Phosphor und von den meisten Metallen, auch von Eisenoxydulsalzen, metallisch niedergeschlagen. Zinnoxydulsalze schlagen einen mehr oder weniger dunkelen Goldpurpur nieder; in der Glühhitze wird es zersetzt und hinterlässt metallisches Gold. Goldchlorid wird in zwei verschiedenen Neutralitätsverhältnissen erhalten. *Saures Goldchlorid* krystallisirt sehr leicht aus einer sauren Auflösung in langen, hellgelben Nadeln, die sich in trockner Luft unverändert erhalten, in feuchter aber zu einer gelben Flüssigkeit zerfliessen. *Neutrales Goldchlorid* wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz abdampfen lässt, bis dass die Masse eine dunkele, rubinrothe Farbe erhält, und Chlor sich zu entwickeln anfängt. Es gesteht beim Erkalten zu einer dunkelrothen, krystallinischen Salzmasse, die in der Luft sehr schnell zur rothbraunen Auflösung zerfliesst. Völlig neutral und von der Einmischung des sauren Salzes frei, erhält man es nur, wenn man das Chlorür mit Wasser zersetzt, weil das neutrale Salz beinahe eben so leicht zersetzt wird, als es den Ueberschuss

von Säure entlässt. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd gemischt wird, so schlägt sich Chlorsilber nieder, und das Goldoxyd, welches sich nicht mit der andern Säure verbinden kann, wird zugleich gefällt. Es kann mit Chlorwasserstoffsäure aus dem Niederschlage wieder ausgezogen werden. Wird neutrales Goldchlorid mit kaustischem Kali so niedergeschlagen, dass die Auflösung nicht alkalisch wird, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, den man bald als Goldoxyd, bald als basisches Goldchlorid angesehen hat; aber von welchem Pelletier zu zeigen suchte, dass es Goldoxydhydrat sei, so wie ich es beim Goldoxyde angeführt habe. Es hält jedoch die Chlorwasserstoffsäure sehr hartnäckig zurück, und kann wohl nicht durch Waschen gänzlich davon befreit werden. Es wird in geringer Quantität im Wasser aufgelöst, welches davon eine gelbliche Farbe annimmt und worin man durch Eisenoxydulsalz eine kleine Menge Gold entdeckt. — Wird dieses Hydrat mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Alkohol digerirt, so wird der Niederschlag nach einiger Zeit zu metallischem Golde reducirt, welches in der Flüssigkeit in unendlich dünnen, völlig metallisch glänzenden Schuppen schwimmt. Diese enthalten das Gold in seiner feinsten mechanischen Vertheilung, und können als Miniaturfarbe angewandt werden, wo man eine Belegung von Gold nöthig hat. Goldchlorid ist, mit gelber Farbe, in Aether auflöslich, und der Aether zieht einen Theil dieses Salzes aus einer Auflösung desselben im Wasser aus. Es wird auch von einigen flüchtigen Oelen aufgelöst. Mit einer Auflösung des neutralen Salzes im Aether vergoldet man polirte Stahlarbeiten, die darin getaucht oder damit bestrichen werden; man taucht sie darauf sogleich in Wasser, polirt sie, und fährt darüber mit einem feinen leinenen Lappen hin und her; aber diese Vergoldung ist bald abgenutzt. Sonst pflegt man auf eine mehr dauerhafte Art Eisen so zu vergolden, dass man auf dasselbe ein Häutchen von Kupfer oder Silber aus der neutralen Verbindung dieser Metalle mit Schwefelsäure niederschlägt; man reinigt dieses Häutchen im Wasser und vergoldet es mit Goldamalgam.

Pelletier hat gezeigt, dass, wenn man eine neutrale Auflösung von Goldchlorid mit einer Pflanzensäure mischt,

sich das Gold nach kurzer Zeit reducirt und metallisch niederschlägt. Diese Veränderung geschieht noch schneller, wenn die Säure mit Alkali gesättigt war. Oxalsaures Kali zersetzt die Auflösung mit Aufbrausen und Entwickelung von kohlensaurem Gas, aber dieses trifft nicht mit den andern Säuren ein. Man hat jedoch die Veränderung, welche diese Säuren dabei erleiden, nicht untersucht. Die Erscheinungen bleiben dieselben, wenn man die Säuren mit Goldoxyd digerirt. Concentrirte Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme, weil sie eine kleine Portion Gold auflöst, welches sich jedoch bald metallisch niederschlägt. Verdünnte Essigsäure und essigsaures Kali werden langsamer als Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zersetzt. Die Galläpfelinfusion schlägt das Gold metallisch nieder.

Doppelsalze von Goldchlorid. Das Goldchlorid bildet mit den meisten Chlorüren Doppelsalze, in denen allen das Goldchlorid 3mal so viel Chlor als das andere Chlorür enthält. In krystallisirtem Zustand sind diese Salze fast alle orangegelb; beim Verwittern werden sie citronengelb, aber in wasserfreiem Zustande sind sie intensiv roth. Man erhält sie am besten durch Verdunsten der gemischten Auflösungen beider Salze.

Kalium-Goldchlorid, $K\dot{C}l + Au\dot{C}l^3 + 5\dot{H}$. Es bildet entweder sehr gestreifte Prismen, mit gerade angesetzter Endfläche, oder dünne sechsseitige Tafeln. An der Luft verwittern die Krystalle rasch, und zerfallen dann bei der leisesten Berührung zu einem schwefelgelben Pulver. Die kleinen Krystalle verlieren dabei weniger ihren Glanz als die grossen. Bei + 100° verliert dieses Salz seinen ganzen Gehalt an Krystallwasser, ohne eine Spur von Chlor zu verlieren. Das wasserfreie Salz ist leicht schmelzbar, es verliert aber beim Schmelzen Chlor, ohne dass es aber, selbst bei der Glühhitze, seine Flüssigkeit verliert. Es verwandelt sich hierbei in Kalium-Goldchlorür, welches, so lange es flüssig ist, schwarz und an den Rändern mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig erscheint; nach dem Erkalten ist es gelb. Wasser zersetzt dasselbe; es löst Chlorid-Doppelsalz auf und lässt metallisches Gold zurück. Chlorwasserstoffsäure zersetzt es ebenfalls. Das nicht geglühte Kalium-Goldchlorid ist im Wasser und Alkohol sehr löslich; vom Licht wird es nicht zersetzt.

Das krystallisirte Salz besteht aus 17,57 Chlorkalium, 71,84 Goldchlorid (worin 46,83 Gold), und 10,59 Wasser.

Natrium - Goldchlorid, $\dot{Na}\dot{C}l + \dot{Au}\dot{C}l^3 + 4\dot{H}$. Es krystallisirt in langen vierseitigen Prismen, die in der Luft unverändert bleiben, leicht in ihrem Krystallwasser schmelzen, und dabei oft ein wenig Chlor verlieren. Es besteht aus 14,68 Chlornatrium, 76,32 Goldchlorid (worin 49,75 Gold), und 9 Wasser.

Lithium - Goldchlorid, ist zerfliesslich.

Ammonium - Goldchlorid, $\dot{N}H^4\dot{C}l + \dot{Au}\dot{C}l^3 + 2\dot{H}$, krystallisirt in durchsichtigen, prismatischen Nadeln, die nach Johnston, in der Luft und bei der Berührung ihre Durchsichtigkeit verlieren. Im Wasser und im Alkohol ist dieses Salz leicht löslich. Nach der Analyse von Johnston besteht es es aus 13,88 Chlorammonium, 81,41 Goldchlorid (worin 52,66 Gold), und 4,71 Wasser.

Die Doppelsalze, welche das Goldchlorid mit den Chlorüren von *Barium*, *Strontium*, *Calcium*, *Magnesium*, *Mangan*, *Zink*, *Cadmium*, *Kobalt* und *Nickel* bildet, sind zuerst von Bonsdorff dargestellt worden. Sie krystallisiren alle in langen rhombischen Prismen und enthalten Krystallwasser. Das Calciumsalz enthält 6, und das Magnesiumsalz 12 Atome. Das Eisenchlorür verbindet sich nicht mit dem Goldchlorid, sondern es reducirt dasselbe.

Goldbromid, $\dot{Au}Br^3$. Man erhält es durch Auflösen von Gold in einem Gemische von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure. Beim Verdunsten giebt die Auflösung eine dunkelrothe Salzmasse. Nach den Versuchen von Bonsdorff vereinigt sich das Goldbromid mit andern Bromüren zu Doppelsalzen, die den entsprechenden Chlorverbindungen analog und wie diese zusammengesetzt sind, so dass das Bromid 3mal so viel Brom, als das Bromür enthält. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in rothen Tafeln, die an der Luft verwittern und fleischroth werden. Es verliert dabei $7\frac{1}{2}$ Proc. oder 5 Atome Wasser. Wird das wasserfreie Salz in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und in gelinder Wärme abgedampft, so schiesst es wasserfrei an, und zwar in sechsseitigen Prismen, ähnlich dem

wasserhaltigen. — Die meisten dieser Salze bilden rothe prismatische Krystalle, die Wasser enthalten.

Goldjodür, Au J. Es entsteht, wenn man Goldoxyd mit Jodwasserstoffsäure digerirt, wobei zugleich Jod abgeschieden wird. Auch erhält man es, wenn man fein vertheiltes Gold mit Jodwasserstoffsäure behandelt und dazu Salpetersäure in kleinen Antheilen zumischt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Man muss einen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure anwenden, weil sich sonst die neutrale Verbindung niederschlagen und sich mit dem Golde mengen würde. Die Flüssigkeit wird kochend heiss filtrirt. Beim Erkalten schlägt sich ein citronengelbes, krystallinisches Pulver nieder. Der grösste Theil der Verbindung bleibt jedoch in der Auflösung zurück, und man erhält ihn, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und die Masse erhitzt, bis die ganze Quantität des von der Salpetersäure niedergeschlagenen Jods verjagt ist; das Jodür wird alsdann als ein grüngelbes Pulver zugleich niedergeschlagen. — Mischt man Goldchlorid mit Jodkalium, so schlägt sich ein Gemenge von Jod und Goldjodür nieder, welches man rein erhält, wenn das Jod durch Kochen verflüchtigt wird. Das Goldjodür ist in kaltem Wasser unauflöslich, und löst sich in kochendem Wasser nur sehr schwer auf. Die Säuren zersetzen es nicht, wenn sie nicht concentrirt sind und damit gekocht werden, wo alsdann das Gold reducirt und Jod entwickelt wird; es wirkt also dabei nur die höhere Temperatur. Einer Temperatur von + 150° ausgesetzt, wird es zerlegt, es bleibt Gold zurück und das Jod entweicht als Gas. Es wird von den Alkalien augenblicklich zersetzt, die das Gold reduciren und Jod und Jodsäure aufnehmen, weil, durch das Alkali, das Jod zum Sauerstoff grössere Verwandtschaft hat, als das Gold.

Das *Goldjodid* konnte bis jetzt noch nicht dargestellt werden.

Fluorgold ist unbekannt.

Goldcyanid, Au Cy^3. Es ist eine im Wasser unauflösliche, blassgelbe Materie, die durch Fällung von Goldchlorid mit Cyankalium erhalten wird. Das Cyangold löst sich, nach Ittner, in den Auflösungen der Cyanüre der alkalischen Metalle mit gelbrother Farbe auf und bildet damit Doppelcyanüre, welche aber noch wenig untersucht sind.

Kalium-Goldcyanid krystallisirt in kleinen, hellgelben, durchsichtigen Prismen. Säuren schlagen das Goldcyanid nieder, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Die Auflösungen mehrerer anderer Metalle, mit der von diesem Doppelcyanür vermischt, bewirken darin Niederschläge, welche Doppelcyanüre von Gold und dem angewandten Metalle sind.

Das *Goldcyanür* ist nicht bekannt.

Goldsulfocyanid, $\dot{A}u\ddot{C}y^3$, wird durch Fällung von Goldchlorid mit Schwefelcyankalium erhalten. Der Niederschlag ist fleischroth, und sowohl in Schwefelcyankalium als in Ammoniak auflöslich. Von Chlorwasserstoffsäure bekommt er eine tiefere, von Alkali eine gelbe Farbe.

Es ist nur ein einziges Salz mit Goldoxyd zur Basis beschrieben worden, und dieses ist:

Knallsaures Goldoxyd, $\dot{A}u\dot{C}y^3$, welches E. Davy untersucht hat. Er erhielt es durch Zersetzung des Barytsalzes mit einer schwachen, neutralen Goldchloridauflösung. Es schlug sich langsam ein braunes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen chocoladefarben und explodirend war. Von Salzsäure wird es in der Kälte gelöst; Salpetersäure hinterlässt einen dunkelgelben, in Salzsäure löslichen Rückstand. Es ist im Ammoniak und auch in concentrirter Schwefelsäure löslich, aus welcher Wasser eine purpurfarbene Substanz niederschlägt. Die Flüssigkeit, woraus sich die braune Substanz abgesetzt hatte, gab nach dem Abdampfen kleine, gelbe, 6seitige Prismen, die ebenfalls explodirend waren und Gold hinterliessen. Diese Krystalle lösten sich nicht wieder im Wasser auf; in Salzsäure nur bei Zusatz von Salpetersäure.

Ausserdem scheint noch *selensaures Goldoxyd* zu existiren, da die Selensäure, nach Mitscherlich's Angabe, Gold auflöst, indem ein Theil zu seleniger Säure reducirt wird. Aber diese Auflösung ist nicht näher untersucht.

B. Schwefelsalze von Gold.

Man hat bis jetzt nur Verbindungen mit dem Goldsesquisulfuret hervorgebracht, das sich weit mehr basisch als das Goldoxyd charakterisirt. Seine Salze sind dunkelgelb oder braun, mitunter mit gelbbrauner Farbe im Wasser auflöslich.

Sulfocarbonat von Goldsesquisulfuret, $\dddot{A}u\,\ddot{C}^3$, bildet einen dunkel graubraunen Niederschlag in einer trüben, sich schwer klärenden Flüssigkeit. Getrocknet ist er schwarz, giebt bei der Destillation Schwefel, und hinterlässt das Gold von Kohle geschwärzt.

Sulfotellurit von Goldsesquisulfuret, basisches, $\dddot{A}u\,\ddot{T}e$. Es ist im Wasser mit so tief gelbbrauner Farbe löslich, dass es undurchsichtig wird. Nach und nach setzt sich die Verbindung in voluminösen Flocken ab. Nach dem Trocknen ist sie schwarz. Bei der Destillation giebt sie Schwefel und hinterlässt Tellurgold in Gestalt einer grauen, geschmolzenen Metallmasse.

Sulfarseniat von Goldsesquisulfuret, $\dddot{A}u^2\,\ddot{A}s^3$, ist mit rothbrauner Farbe im Wasser auflöslich. Das basische Salz wird mit dunkelbrauner Farbe niedergeschlagen, aber beim Auswaschen auf dem Filtrum wieder aufgelöst. Wird die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, so schlägt sich eine gelbbraune Materie nieder, und die Flüssigkeit wird farblos.

Sulfarsenit von Goldsesquisulfuret, $\dddot{A}u^2\,\ddot{A}s^3$, bildet einen gelben Niederschlag, der dunkelt, sich ansammelt, und zuletzt fast schwarz wird. Nach dem Trocknen giebt er beim Reiben ein dunkel gelbbraunes Pulver. Er schmilzt leicht, giebt bei dunkler Rothglühhitze einen Theil seines Sulfids ab, und erhält sich geschmolzen. Nach dem Erkalten ist er durchsichtig dunkel gelbroth. Wird die geschmolzene Masse zu Pulver gerieben, so ist dieses dunkelbraun, wird aber Wasser zugefügt und das Reiben fortgesetzt, so nimmt es vollen Metallglanz an und sieht wie reducirtes Gold aus. Die Flüssigkeit hat jedoch nichts aufgelöst. Wird die geschmolzene Masse bis zum Weissglühen erhitzt, so hinterlässt sie endlich metallisches Gold.

Sulfomolybdat von Goldsesquisulfuret, $\dddot{A}u\,\dddot{M}o^3$, ist im Wasser auflöslich, woraus es sich nach einiger Zeit als ein dunkelbraunes, beim Trocknen sich schwärzendes Pulver niederschlägt.

Hypersulfomolybdat von Goldsesquisulfuret, $\dddot{A}u\,\ddddot{M}o^3$, bildet einen anfangs dunkelbraunen, beim Trocknen gelb werdenden Niederschlag von schmuzigem Metallglanz, der Politur

annimmt, zum Beweise, dass er sich zersetzt hat. Bei der Destillation giebt er Schwefel und wird dunkler. Nachher, in offener Luft erhitzt, verbrennt er mit Entwickelung von schwefliger Säure und wird goldgelb. Bei strengerer Hitze sublimirt sich daraus Molybdänsäure; Umstände, die zeigen, dass er nicht in der Flüssigkeit durch Wiederauflösung des Molybdäns, sondern erst während des Trocknens zersetzt wurde.

Sulfowolframiat von Goldsesquisulfuret, $\overset{'''}{Au}\overset{'''}{W^3}$, bildet eine dunkelbraune, durchsichtige Auflösung. Nach einigen Tagen entsteht ein durchscheinender Niederschlag, der, nachdem es sich angesammelt hat, schwarz wird.

XXXIV. Salze von Titan.

Die Salze von Titan sind noch wenig studirt. Von Wasser werden sie, besonders bei der Siedhitze, zersetzt, unter Abscheidung von Titansäure. Von Galläpfelinfusion werden sie orangefarben, von den Alkalien weiss gefällt.

A. Haloïdsalze von Titan.

Titanchlorid, $TiCl^2$. Die wasserfreie Verbindung ist von George entdeckt worden; er erhielt sie, indem er metallisches Titan in einem Strom von Chlorgas erhitzte. Später zeigte Dumas, dass man sich diesen Körper leichter verschaffen kann, nach der Methode, nach welcher man das Chloraluminium darstellt, nämlich durch Glühen eines Gemenges von Titansäure und Kohlenpulver in einem Strom von Chlorgas. Das Titanchlorid destillirt als eine gelbliche Flüssigkeit über, die freies Chlor aufgelöst enthält, von welchem man sie durch Schütteln mit Quecksilber und nachherige Destillation über Kaliumamalgam befreit. Das so gereinigte Titanchlorid ist farblos, verbreitet an der Luft dicke, weisse Dämpfe, und hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Zinnchlorid. Mit Wasser vereinigt es sich unter so heftiger Erhitzung, dass das Gemische umhergeschleudert wird. An der Luft zieht es allmählig Feuchtigkeit an und krystallisirt, wenn es eine gewisse Menge Wasser aufgenommen hat; von mehr Wasser wird es wieder aufgelöst. Die Auflösung wird durch Kochen gefällt, besonders wenn man etwas Salpetersäure zusetzt.

Dampft man sie ab, so geht Chlorwasserstoffsäure weg und es bleibt Titansäure zurück.

Titanchlorid mit Chlorschwefel. Nach H. Rose erhält man diese Verbindung krystallisirt, wenn man die beiden Körper mit einander vermischt, und das Gemische längere Zeit einer starken Kälte aussetzt.

Titanchlorid mit Phosphorwasserstoff. Nach demselben Chemiker absorbirt das Chlorid Phosphorwasserstoffgas, wird dadurch anfangs butterartig und gelb, und verwandelt sich dann in ein trocknes, braunes, in der Luft rauchendes Pulver. Es sättigt sich nur langsam mit dem Gas. Die Menge des aufgesogenen Gases ist nicht bestimmt. Wird die Verbindung erhitzt, so entwickelt sich ein wenig Salzsäure und Phosphorwasserstoffgas, es bildet sich ein citronengelbes Sublimat und es bleibt metallisches Titan zurück. Dieses Sublimat enthält, nach Rose's Analyse, auf 3 Atome Titanchlorid 1 Atom einer Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Chlorwasserstoffsäure, die zwar noch nicht für sich dargestellt werden konnte, die aber ganz analog ist den Verbindungen dieses Gases mit Brom- und Jod-Wasserstoffsäure. Will man dann diese Verbindung als ein mit einem Ammoniumsalz analoges Doppelsalz betrachten, so besteht sie aus $PH^4Cl + 3TiCl^2$. Beim jedesmaligen Sublimiren wird es etwas zersetzt; Wasser entwickelt daraus Phosphorwasserstoffgas.

Titanchlorid-Ammoniak, $TiCl^2 + 2NH^3$. Es bildet eine weisse pulvrige Salzmasse, deren Darstellung und Eigenschaft, beim Erhitzen metallisches Titan zu hinterlassen, bereits in B. III. pag. 163 erwähnt wurde. Die Zusammensetzung ist von H. Rose bestimmt worden.

Das Titanchlorid verbindet sich auch mit den Chlorüren der anderen Alkalien zu farblosen, krystallisirbaren Doppelsalzen.

Titanfluorid, TiF^2. Nach Unverdorben erhält man die wasserfreie Verbindung, wenn man ein Gemenge von gepulvertem Flussspath und Titansäure in einem Apparat von Platin mit rauchender Schwefelsäure destillirt. Das Fluorid ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Um das wasserhaltige Salz zu bereiten, löst man Titansäure in Fluorwasserstoffsäure auf und verdunstet die saure Auflösung in

einem Platingefäss bis zur Syrupconsistenz, wobei ein Theil des Fluorids krystallisirt. Von Wasser werden die Krystalle in ein saures, sich auflösendes, und in ein zurückbleibendes basisches Salz zersetzt; letzteres kann geglüht werden, ohne dass das Fluorid darin zersetzt wird. Die aufgelöste saure Verbindung ist darin analog der Bor- und Kiesel-Fluorwasserstoffsäure; man könnte sie *Titanfluorwasserstoffsäure* nennen. Sie bildet eigenthümliche Doppelsalze, die man durch Sättigung der freien Säure mit einer Base erhält. Diese Salze, so viel deren bekannt sind, habe ich bereits bei den einzelnen Basen beschrieben, um nicht Körper von ähnlicher Natur von einander zu trennen.

Titan-Eisencyanür schlägt sich als eine braune flockige Masse nieder, wenn man schwefelsaure Titansäure mit Kaliumeisencyanür vermischt.

B. Sauerstoffsalze von Titan.

Schwefelsaure Titansäure, $\dot{Ti}\ddot{S}^2$. Diese Verbindung erhält man, wenn Titansäure zu feinem Pulver gerieben und mit Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt wurde, vermischt und so lange digerirt wird, bis alles Wasser fort ist, worauf auch der Ueberschuss von zugesetzter Schwefelsäure bei einer nicht zum Glühen reichenden Temperatur abgeraucht wird. Die zurückbleibende Salzmasse ist gewissermassen eine neutrale Verbindung von Schwefelsäure und Titansäure, worin die letztere $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als die erstere enthält. Mit einer geringen Menge lauem Wasser übergossen, löst sie sich darin nach einer Weile vollkommen auf. Die Auflösung wird durch Verdünnung gefällt, und wenn sie in sehr verdünntem Zustande gekocht wird, so fällt die Titansäure vollkommen heraus, so dass die Flüssigkeit hierauf nur Schwefelsäure enthält. Schwefelsäure schlägt aus der gesättigten Auflösung des sauren titansauren Kali's in Chlorwasserstoffsäure eine Verbindung nieder, die, nach Rose, aus 76,83 Titansäure, 7,78 Schwefelsäure und 15,39 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält 3-, und die Titansäure 6mal so viel Sauerstoff, als die Schwefelsäure.

Was man vormals als Krystalle von salpetersaurem und salzsaurem Titanoxyd angesehen hat, sind nur Kalisalze ge-

wesen. Aus der Auflösung des sauren titansauren Kali's in Chlorwasserstoffsäure schlagen Phosphorsäure und Arseniksäure weisse, gelatinöse Verbindungen mit der Titansäure nieder. Essigsäure und Bernsteinsäure fällen dagegen nichts. Oxalsäure und ihre Salze geben einen weissen Niederschlag, der nach Rose aus 74,42 Th. Titansäure, 10,25 Th. Oxalsäure und 15,33 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält darin 2- und die Titansäure 4mal so viel Sauerstoff als die Oxalsäure. Weinsäure schlägt die Auflösung des sauren titansauren Kali's in Chlorwasserstoffsäure weiss nieder. Der Niederschlag ist im Aeussern dem ähnlich, der durch Oxalsäure hervorgebracht wird; in verschlossenen Gefässen geglüht, wird er schwarz und metallglänzend. Wird frisch gefällte Titansäure in Weinsäure oder saurem weinsauren Kali durch Kochen mit Wasser aufgelöst, oder wird Weinsäure zu einer Titan-Auflösung gemischt und die Flüssigkeit dann mit Alkali übersättigt, so wird die Titansäure nicht gefällt.

XXXV. Salze von Antimon.

Die allgemeinen Eigenschaften der Antimonsalze sind folgende: Sie haben einen schwachen metallischen Geschmack, ihre Auflösungen werden beim Verdünnen mit Wasser getrübt, von Sulfhydraten werden sie mit feuerrother Farbe gefällt, und Zink und Eisen schlagen daraus metallisches Antimon nieder. In concentrirtem Zustande werden sie nicht von einer concentrirten Auflösung von Kaliumeisencyanür gefällt.

A. Haloïdsalze von Antimon.

Chlorantimon. 1. *Antimonchlorid*, $Sb\text{Cl}^3$. Man bereitet es durch Destillation von Quecksilberchlorid mit gepulvertem Antimon oder Schwefelantimon. Das Antimonchlorid destillirt bei gelinder Hitze über. Es schmilzt in der Wärme wie ein Oel, aber es gesteht krystallinisch bei dem Erkalten. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde es vormals *Butyrum antimonii* genannt. Die in der Retorte zurückgebliebene Quecksilber-Verbindung giebt bei der Sublimation Zinnober, welcher von älteren Chemikern *Cinabaris antimonii* genannt wurde. Zum medicinischen Gebrauch wird dieses Salz

auf eine weniger kostbare Art und nicht völlig wasserfrei bereitet. Durch Reiben mischt man 2 Th. decrepitirtes Kochsalz mit 1 Th. *Crocus antimonii*, und destillirt dieses Gemenge darauf in einer Retorte mit 1 Th. stark concentrirter Schwefelsäure, wobei das Antimonsalz in die Vorlage übergeht; in der Retorte bleibt schwefelsaures Natron und Schwefelantimon zurück. Die beste Art, es zum technischen Bedarf zu bereiten, ist jedoch, wenn man Antimon oder dessen Oxyd in Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr, Kochsalz vermischt, und das Gemenge destillirt, wobei schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt, und Antimonchlorid in die Vorlage übergeht. Das erhaltene Salz ist ein scharfes Aetzmittel, und wurde ehemals *Causticum antimoniale* genannt. In der Luft stösst es Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und trübt sich. Mit Wasser gemischt schlägt es basisches Salz nieder, das ehemals sogenannte Algarothpulver. Man kann Antimonoxyd in Chlorwasserstoffsäure auflösen; die Auflösung befindet sich aber dann in demselben Zustand, wie das durch Wasser gefällte Antimonchlorid, und enthält überschüssige Säure. Diese saure Flüssigkeit wird zum Braunbeizen gewisser Lederarten und zum Brüniren von Eisenwaaren, namentlich Flintenläufen, angewendet.

Basisches Antimonchlorid, $\dot{S}b\dot{C}l^3 + 3\ddot{S}b\ddot{H}^3$ (Pulvis Algarothi), wird in Gestalt eines weissen Pulvers durch Wasser aus Antimonchlorid gefällt. Erhitzt man letzteres, und vermicht es mit ein wenig kochendem Wasser, bis sich der Niederschlag zu zeigen anfängt, so setzt sich das basische Salz beim Erkalten in kleinen Krystallgruppen ab. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, es geht Chlorantimon mit Wasser über, und es bleibt geschmolzenes Antimonoxyd zurück. Mit kohlensaurem Alkali kann diesem Salz der Chlorgehalt entzogen werden, das zurückbleibende Oxyd enthält aber dann Alkali. Die obige Formel ist aus einer Analyse von Phillips abgeleitet.

Antimonchlorid-Ammoniak. Lässt man, nach H. Rose, schmelzendes Antimonchlorid in Ammoniakgas erkalten, so absorbirt es ein einfaches Atom Ammoniak, und bildet einen festen, spröden Körper, der in der Luft nicht feucht wird, aber beim stärkeren Erhitzen das Ammoniak verliert.

Schwefelbasisches Antimonchlorid entsteht, nach L. Gmelin, wenn man in eine Auflösung von Antimonchlorid in Salzsäure Schwefelwasserstoffgas leitet, ohne den ganzen Antimongehalt auszufällen. Der gebildete Niederschlag enthält dann 90 Proc. Schwefelantimon. Diese Quantität ist zu gross, um eigentlich eine chemische Verbindung zu repräsentiren; wahrscheinlich ist sie mit Schwefelantimon gemengt, da die ganze Masse in dieses verwandelt werden kann, wenn man die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs verlängert oder durch Wärme unterstützt.

2. *Antimonsuperchlorür*, $Sb\dot{C}l^4$, wird erhalten, wenn wasserhaltige antimonige Säure bis zur völligen Sättigung in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Die Auflösung geht langsam vor sich, die Flüssigkeit ist gelblich und enthält einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, wodurch die Verbindung aufgelöst erhalten wird. Sie ist von sehr losem Zusammenhange, und wird durch Verdünnung mit Wasser zersetzt. Mischt man indessen viel Wasser auf einmal hinzu, so bleibt sie aufgelöst.

3. *Antimonsuperchlorid*, $Sb\dot{C}l^5$. Man erhält es, nach H. Rose, welcher dasselbe zuerst darstellte, wenn Pulver von metallischem Antimon gelinde in Chlorgas erhitzt wird. Das Antimon verbrennt mit Funkensprühen, und es destillirt eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über. Sie raucht stark an der Luft, riecht höchst unangenehm, zieht Feuchtigkeit an und wird unklar, wobei sich Krystalle bilden, die aus Superchlorid mit Krystallwasser bestehen. Diese Krystalle zerfliessen nachher und die Flüssigkeit wird dann klar. Wird das Superchlorid mit vielem Wasser auf einmal vermischt, so erhitzt sich das Gemisch, trübt sich und zersetzt sich in niederfallende wasserhaltige Antimonsäure und in aufgelöst bleibende Chlorwasserstoffsäure. War das zur Darstellung des Superchlorids angewendete Antimon eisenhaltig, so wird das Destillat gelber, und der grösste Theil des zugleich gebildeten Eisenchlorids bleibt im Destillate unaufgelöst und setzt sich auf dem Boden ab. Das Antimonsuperchlorid absorbirt, nach Wöhler's Versuchen, unter starker Erhitzung das ölbildende Gas, und bildet damit Chloräther und Antimonchlorid. — H. Rose fand, dass wenn Schwefelantimon in Chlorgas erhitzt wird, man nur Antimonchlorid,

chlorid, gemengt mit Chlorschwefel, erhalte. Ersteres löst sich mit Hülfe von Wärme in letzterem auf, und schiesst daraus bei dem Erkalten in Krystallen an. Der Chlorschwefel kann bei einer richtig getroffenen Temperatur abdestillirt werden.

Antimonsuperchlorid und Phosphorwasserstoff vereinigen sich, nach H. Rose, zu einem festen, rothen Körper, unter Entbindung von etwas Chlorwasserstoffsäure. Von Wasser wird das Gas wieder aus der Verbindung ausgetrieben.

Antimonsuperchlorid-Ammoniak entsteht, nach H. Rose, durch Sättigung des Superchlorids mit Ammoniakgas. Die Verbindung ist braun, wird aber bei der Sublimation farblos, ohne sonstige Veränderung. Auch erhält sie sich ziemlich gut in der Luft.

Antimonbromid, $SbBr^3$. Nach Serullas bereitet man es auf die Weise, dass man kleine Stückchen Antimon in Brom wirft, welches in einer kleinen Retorte enthalten ist. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich, und wenn das Brom mit Metall gesättigt ist, destillirt man. Das Bromid sublimirt sich dann in Nadeln. Es ist farblos, schmilzt bei + 90° und siedet bei 270°. Es zieht die Feuchtigkeit aus der Luft an, und von Wasser wird es wie das Chlorid zersetzt.

Antimonjodid, SbI^3. Es wird erhalten, wenn Antimon mit Jod gemischt wird, mit welchem es sich ohne Mitwirkung äusserer Wärme verbindet; man erhält ein leichtflüssiges Salz von einer dunkelrothen Farbe, welches überdestillirt werden kann. Es zersetzt sich mit Wasser vollkommen in Jodwasserstoffsäure und Antimonoxyd.

Fluorantimon. Das *Fluorür*, SbF^3, bildet sich, wenn Antimonoxyd in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es giebt nach dem Abdampfen farblose Krystalle, die wie Brechweinstein schmecken und sich ohne Rückstand im Wasser auflösen.

Es giebt sowohl ein *Superfluorür* als ein *Superfluorid*, welche bis jetzt noch wenig untersucht sind. Sie sind im Wasser auflöslich und geben mit anderen Fluormetallen Doppelsalze.

Kiesel-Antimonfluorür ist bei einem Ueberschuss von Säure in der Flüssigkeit leicht löslich. Bei dem langsamen Ab-

dampfen schiesst es in prismatischen Krystallen an, welche bei schnellem Trocknen zu Pulver zerfallen.

Cyanantimon scheint nicht zu bestehen. Fällt man ein Antimonoxydsalz mit Cyankalium, so entsteht entweder kein Niederschlag, oder es scheidet sich Antimonoxyd ab und es wird Cyanwasserstoffsäure frei.

B. Sauerstoffsalze von Antimon.

Schwefelsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b\ddot{S}^3$, wird erhalten, wenn man Antimon mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Es entwickelt sich dabei schweflige Säure, und man erhält eine weisse Salzmasse, die neutrales schwefelsaures Antimonoxyd ist. Durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt, ein pulverförmiges, basisches Salz bleibt unaufgelöst, und das Wasser nimmt ein saures Salz auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen kleine, nadelförmige Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Das neutrale schwefelsaure Antimonoxyd kann in Schwefelsäure, die bis zu einem gewissen Grade verdünnt ist, aufgelöst werden. Nach Brandes schlägt Wasser aus dieser Auflösung ein zweifach basisches Salz, $\ddot{S}b\ddot{S}$, nieder, aus welchem jedoch die Säure vollständig mit kochendem Wasser ausgezogen werden kann.

Schwefligsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b\ddot{S}^3$, erhält man, wenn das Oxyd mit schwefliger Säure digerirt wird, oder wenn man durch Antimonchlorid schwefligsaures Gas leitet. Es ist unauflöslich.

Salpetersaures Antimonoxyd. Die concentrirte Säure greift das Metall in der Kälte an, aber die verdünnte erst bei der Siedhitze. Sowohl die Säure, als das Wasser, werden zersetzt, und es bildet sich salpetersaures Ammoniak. Der grössere Theil des gebildeten Oxyds wird mit einer geringen Menge Säure als ein basisches Salz niedergeschlagen, und die Auflösung behält nur unbedeutend davon zurück, welches zum Theil als kleine Krystalle auf dem Gefässe anschiesst. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser zersetzt und lässt das Oxyd rein zurück.

Phosphorsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b^2\ddot{P}^3$. Es bildet sich, wenn man Antimonoxyd mit Phosphorsäure digerirt. War die Säure einigermaassen gesättigt, so erhält man, nach

Brandes, ein krystallisirtes Salz, welches nach seiner Analyse das neutrale ist, und 4 Procent oder 2 Atome Wasser enthält.

Basisches phosphorsaures Antimonoxyd. *a*) $\ddot{S}b^2\ddot{P}$, erhält man, nach Brandes, wenn das neutrale Salz mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, wobei das basische als ein weisses Pulver zurückbleibt. *b*) $\ddot{S}b^4\ddot{P}$, soll, nach demselben Chemiker, entstehen, wenn das vorhergehende mit Wasser ausgekocht wird. Es scheint jedoch nicht erwiesen zu sein, ob nicht diese Verbindung ein Gemenge von Oxyd mit basischem Salz ist.

Pulvis Jacobi (James's Powder). Dieses, nach seinem Erfinder, dem englischen Arzte James, benannte pharmaceutische Präparat hielt man früher für ein phosphorsaures Antimonoxyd. Nach seiner Angabe erhält man es, wenn man gleiche Theile geraspeltes Hirschhorn und Schwefelantimon zusammen glüht, bis die Mischung eine andere Farbe annimmt. Dieses Pulver ist wohl eigentlich nichts Anderes, als ein Gemenge von antimoniger Säure mit phosphorsaurer Kalkerde, worin jedoch eine kleine Portion antimonigsaurer Kalkerde sich befindet, die mit Wasser ausgezogen werden kann und die diesem einen schwachen metallischen Geschmack mittheilt. Bei der Untersuchung eines solchen von Dr. James Erben verkauften Pulvers fand ich, dass es beinahe $\frac{2}{3}$ antimonige Säure, $\frac{1}{3}$ phosphorsaure Kalkerde, welche ohne Aufbrausen von Säuren aufgelöst ward, und kaum 1 Procent im Wasser auflösliche, antimonigsaure Kalkerde enthielt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers fällt sonst in den Apotheken höchst verschieden aus. Chenevix fand darin 44 Procent antimonige Säure, und Pearson 57. Jetzt schreibt man zu seiner Bereitung gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon vor, die zusammen weiss gebrannt werden. Es ist klar, dass nur nach James Vorschrift die vorher angeführte Proportion unter den Bestandtheilen erhalten werden kann.

Phosphorigsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b^2\ddot{P}^3$, schlägt sich nieder, wenn man eine Auflösung von weinsaurem Kali-Antimonoxyd mit einer Auflösung von Phosphorsuperchlorür vermischt. Es ist farblos, und entwickelt beim Glühen reines

Wasserstoffgas, indem es dabei in phosphorsaures Salz übergeht.

Kohlensaures Antimonoxyd existirt nicht; die Säure verbindet sich nicht mit diesem Oxyd.

Oxalsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b\dot{C}^3$, erhält man, entweder wenn das Oxyd mit der Säure digerirt, oder wenn die letztere in eine Auflösung von essigsaurem Antimonoxyd getröpfelt wird. Es löst sich nur schwierig auf und wird als ein krystallinisches Pulver niedergeschlagen.

Oxalsaures Kali-Antimonoxyd, $\dot{K}\dot{C} + \ddot{S}b\dot{C}^3$. Man bereitet es durch Sättigung von zweifach-oxalsaurem Kali mit Antimonoxyd. Es bildet strahlige, sternförmig gruppirte Krystalle, welche, nach Lassaigne, 20,19 Proc. Krystallwasser enthalten, und sich in 10 Theilen Wasser von $+9^0$ auflösen.

Essigsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b\bar{A}^3$, wird durch Auflösung des Oxyds in Essig erhalten. Es ist leicht auflöslich und schiesst in kleinen Krystallen an. Vormals ward es als Brechmittel benutzt.

Weinsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b\bar{T}^3$, erhält man durch Auflösung des Oxyds in Weinsäure. Das Salz ist leicht auflöslich und schiesst in vierseitigen Prismen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen.

Weinsaures Kali-Antimonoxyd, $\dot{K}\bar{T} + \ddot{S}b\bar{T} + 2\dot{H}$. Es wird in der Pharmacie *Tartarus emeticus*, Brechweinstein, genannt. Man erhält dieses Salz, wenn man zweifach-weinsaures Kali bis zur Sättigung der freien Säure mit Antimonoxyd kocht, die Auflösung darauf filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Hierzu passt am besten das Oxyd, welches man erhält, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst, oder wenn das Chlorid oder schwefelsaure Salz mit Wasser zersetzt und das Oxyd mit kochendheissem Wasser gut gewaschen wird; aber da das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd immer theuer ausfällt, bereitet man dieses Salz am wohlfeilsten aus dem Oxyd, welches durch Röstung des Schwefelantimons und Schmelzung der gerösteten Masse mit Schwefelantimon erhalten wird, so wie ich es schon bei dem Antimonoxyd angeführt habe. Welches Oxyd man anwenden mag, so hat man sich zuvor zu versichern, dass es arsenik-

frei sei. Man reibt das Oxyd zum feinsten Pulver und mischt es mit $\frac{2}{3}$ oder der Hälfte seines Gewichts Weinstein und 5 bis 6 Theile Wasser, und kocht das Gemenge, bis dass die ganze Quantität von Weinstein aufgelöst ist. Gleiche Gewichtstheile vom Oxyd und vom Salz sind zwar mehr als hinreichend, um sich einander zu sättigen, aber man setzt einen Ueberschuss des Oxyds zu, um mit mehr Sicherheit die freie Weinsäure im Weinstein zu sättigen. Das Wasser ist in solcher Menge vorhanden, dass der grössere Theil der neuen Verbindung bei dem Erkalten krystallisirt. Das Doppelsalz schiesst in grossen Krystallen an, die in der Luft weiss werden und ihr Krystallwasser verlieren; sie lösen sich in 14 Theilen kaltem und in 1,88 Theilen kochendheissem Wasser auf. Es geschieht bisweilen, dass, nachdem das Doppelsalz aus der Mutterlauge angeschossen ist, diese sich beinahe wie gelatinirt zeigt; aber sie giebt, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartige Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form wieder annimmt. Diese Krystalle sind neutrale weinsaure Kalkerde, die durch die Sättigung der freien Säure ihre Auflöslichkeit verloren hat, welche aber später, als das Doppelsalz, krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man eine syrupdicke, nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Masse, die ein Doppelsalz in Proportionen der Bestandtheile ist, die man noch nicht ausgemittelt hat, aber vielleicht dieselben wie im andern Salze sind, und auf isomerischen Verhältnissen beruhen. Die Vorschrift in der älteren schwedischen Pharmacopoe, Crocus mit Cremor tartari eine Stunde lang zu kochen, und darauf die Auflösung zu filtriren und zur Trockne abzudampfen, giebt ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung, welches zuweilen ungesättigten Cremor tartari enthalten kann. Die meisten Pharmacopoeen haben in neueren Zeiten die Bereitung des Brechweinsteins durch Krystallisation vorgeschrieben, weil dieser in seiner Zusammensetzung immer gleichförmig ist. Dabei hat man aber den nicht krystallisirbaren Rückstand unbeachtet gelassen, der mehr Antimonoxyd gegen Weinsäure und Kali enthält, als der krystallisirte Theil. Ob die nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet werde, oder ob sie durch lange anhaltendes Digeriren des zweifach-

weinsauren Kali's mit überschüssigem Antimonoxyd in grösserer Menge erhalten werde, ist noch gar nicht untersucht.

Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ist lange ein Räthsel gewesen, indem die Chemiker sie sehr verschieden fanden. Die Versuche von Wallquist scheinen aber alle Zweifel weggeräumt zu haben, welche meistens dadurch entstanden, dass man den Antimongehalt nicht mit völliger Sicherheit ausscheiden konnte. Er fand, dass dieses nur durch metallisches Eisen vollständig geschehe, indem man Chlorwasserstoffsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsäure und des Kali's darin, wie im sauren Salze, welches dazu noch eine solche Menge Antimonoxyd aufnimmt, dass dieses 3mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Wenn daher der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoxyd 3, und in der Weinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, deren Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also in 100 Theilen: Weinsäure 38,61, Antimonoxyd 42,99, Kali 13,26 und Wasser 5,14.

Wallquist hat gefunden, dass der grösste Theil der anderen weinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoxyd bilde, welche ganz nach dem oben angeführten Gesetze zusammengesetzt sind. Er hat dergleichen, meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit anderen Salzen, von weinsaurer Barytèrde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet. Das Silbersalz besteht aus Weinsäure 31,5, Antimonoxyd 36,94, Silberoxyd 27,31 und Wasser 4,25. Da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengenommen zu dem der Weinsäure wie 4 : 10 oder wie 2 : 5 in diesen Salzen ist, so äussert Wallquist die Vermuthung, dass diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren sein können, worin die Base zwischen der Weinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen würde) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, dass die basischen Oxyde, welche sich mit zweifach-weinsaurem Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Mit dieser Ansicht stimmt auch die Erfahrung überein, dass Alkalien das Oxyd nicht ausscheiden; dagegen aber Säuren, sowohl Schwefelsäure und Salpetersäure als Chlorwasserstoff-

säure, das Antimonoxyd aus der Auflösung des Doppelsalzes im Wasser niederschlagen. Es wäre auch allerdings möglich, dass die Weinsäure, deren Sättigungscapacität, so wie die der Phosphorsäure und Arseniksäure, 5mal den Sauerstoff der Base beträgt, in ihren basischen Verbindungen den nämlichen Multipeln, wie die Phosphorsäure, folgte, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2:5 verhalten muss, wie es auch hier der Fall ist.

Der Brechweinstein enthält nicht selten eine so bedeutende Menge arseniger Säure, dass sich ihre Gegenwart vor'm Löthrohr durch den Arsenikgeruch entdecken lässt. Das Vorkommen dieses gefährlichen Körpers in den Antimonpräparaten ist zuerst von Serullas nachgewiesen worden. Es stammt aus dem natürlichen Schwefelantimon her, welches fast immer Arsenik enthält, indem dieser Körper das Antimon in den meisten Verbindungen ersetzen kann. Ich habe schon beim Antimonoxyd (Bd. III, pag. 130) angegeben, wie man es arsenikfrei erhalten kann.

Bernsteinsäure und *Ameisensäure* lösen das Antimonoxyd auf; die damit gebildeten Salze sind aber nicht untersucht.

Arseniksaures Antimonoxyd. Es schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, wenn man das Antimonchlorid durch arseniksaures Kali zersetzt.

Arseniksaures Antimonoxyd. Es entsteht, wenn man Antimon mit liquider Arseniksäure digerirt, wobei diese zu arseniger Säure reducirt wird. Bei Zumischung von Wasser fällt das Salz nieder.

Molybdänsaures und *chromsaures Antimonoxyd* bilden gelbe, pulverförmige Niederschläge. Das erstere löst sich in kochendem Wasser.

C. Schwefelsalze von Antimon.

Das Antimonsulfuret, $\overset{'''}{S}b$, bildet mit mehreren Sulfiden Schwefelsalze, die aber noch wenig bekannt sind.

XXXVII. Salze von Molybdän.

Das Molybdän bildet drei Reihen von Salzen, nämlich solche, welche das Oxydul, solche, welche das Oxyd, und

solche, welche die Molybdänsäure zur Basis haben, oder welche in ihrer Zusammensetzung diesen drei Oxydationsstufen proportional sind.

Molybdänoxydulsalze. Sie sind schwarz oder purpurfarben, und im Allgemeinen bieten sie dieselben Farbenabänderungen wie die Manganoxydsalze dar. Die meisten haben dieselbe aus grün, braun und gelb zusammengesetzte Farbe, wie eine Auflösung von Manganoxyd in kalter Chlorwasserstoffsäure, ehe die Chlorentwickelung anfängt. Sie schmecken rein zusammenziehend, ohne metallischen Nachgeschmack. Ihre Auflösungen oxydiren sich weniger leicht als die der Oxydsalze, und können desshalb besser, als jene, ohne Veränderung abgedampft werden. Bisweilen nehmen sie, besonders bei einem Ueberschuss von Säure, eine dunkle Purpurfarbe an, völlig ähnlich der, welche die Manganoxydsalze unter gewissen Umständen geben.

Molybdänoxydsalze. Diese sind bei einem Gehalt von Krystallwasser roth, und wenn sie sich im wasserfreien Zustande befinden, fast schwarz. Ihre Auflösungen haben einen zusammenziehenden, etwas säuerlichen und hernach metallischen Geschmack. Von Galläpfelinfusion nehmen ihre Auflösungen eine tief brandgelbe, in's Braune fallende Farbe an, und es wird ein geringer, graubrauner Niederschlag gebildet. Von Cyaneisenkalium werden sie mit dunkelbrauner Farbe gefällt, und der Niederschlag löst sich nicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auf. Durch hineingestecktes Zink werden sie schwarz, und zuletzt fällt ein zinkhaltiges Molybdänoxydul von schwarzer Farbe aus ihnen nieder. Unlösliche Molybdänoxydsalze in eine alkalische Flüssigkeit gebracht, verschwinden schnell, weil das Oxyd in Säure verwandelt und aufgelöst wird. Sie lösen sich nicht auf, wenn die Alkalien nicht gegenwärtig sind.

Molybdänsäuresalze. In dem Zustande, worin man die Molybdänsäure erhält, wenn sie sich aus der Salpetersäure absetzt, wird sie von anderen Säuren mit ziemlicher Leichtigkeit aufgelöst, während sie dagegen nach dem Glühen oder Schmelzen von anderen Säuren nicht aufgelöst wird. Diese Klasse von Salzen könnte man auch Doppelsäuren nennen, weil sie sich als solche gegen Alkalien verhalten, sie gleichen aber dennoch so sehr den Metallsalzen im

Allgemeinen, dass man kaum vermuthen sollte, es wäre eine Säure ihre Basis.

A. Haloïdsalze von Molybdän.

Chlormolybdän. 1. *Chlorür*, Mo Cl. Man erhält es durch Auflösung des Oxydulhydrats in Chlorwasserstoffsäure bis zur völligen Sättigung. Die Auflösung ist sehr dunkel und nur gegen die Lichtflamme gehalten mit rothbrauner Farbe durchscheinend. Sie nimmt keine Purpurfarbe an. Bei dem Abdampfen hinterlässt sie eine schwarze, zähe und zuletzt gesprungene Masse, die sich wiederum grösstentheils im Wasser auflöst. Im luftleeren Raume erhitzt, giebt sie Wasser und Chlorwasserstoffsäure, mit Hinterlassung eines schwarzen, im Wasser unauflöslichen Pulvers, welches basisches Molybdänchlorür ist.

Leitet man Molybdänchlorid in Gasform über pulverförmiges Molybdänmetall, während man dieses fast bis zum Glühen erhitzt, so wird ein Theil des Chlorids absorbirt, und das Molybdänpulver verwandelt sich in eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelroth erscheinende Masse. Wasser zieht davon eine kleine Menge Molybdänchlorür aus, aber weder kochendheisses Wasser, noch warme Chlorwasserstoffsäure, lösen mehr davon auf. Mit Kalihydrat digerirt, wird sie in schwarzes Oxydulhydrat verwandelt. Wird diese rothe Materie in einem vor dem Zutritt der Luft verwahrten Gefässe bis zum Glühen erhitzt, so sublimirt sie sich als eine unregelmässig krystallisirte, dunkel ziegelrothe Masse, welche im Wasser unauflöslich ist. Diese rothe Materie ist nichts Anderes als Molybdänchlorür, welches in Folge seiner Bereitung auf trocknem Wege, im Wasser unlöslich geworden, und nur dadurch von dem auf nassem Wege bereiteten Chlorür verschieden ist.

Kalium-Molybdänchlorür. Wird eine durch Einwirkung von Kaliumamalgam gebildete Auflösung von Molybdänchlorür abgedampft, so erhält man eine ganz schwarze, efflorescirende Masse, welche dieses Doppelsalz ist. Bei dem Auflösen im Wasser hinterlässt es ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein durch im Ueberschuss hinzugekommenes Kali gebildetes basisches Salz.

2. *Molybdänchlorid*, $MoCl^2$. In aufgelöster Form wird es auf die bei dem Oxydhydrate beschriebene Art erhalten. In fester, wasserfreier Form bildet es sich, wenn Molybdänpulver in, von atmosphärischer Luft freiem Chlorgas gelinde erhitzt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Chlor nicht ein, wird aber das Metall erhitzt, so entzündet es sich auf der Oberfläche, was aber bald wieder vorübergeht, worauf das Chlorgas ohne Feuererscheinung in ein dunkelrothes Gas von so tiefer Farbe verwandelt wird, dass es in einem Gefässe von $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser ganz undurchsichtig ist. Auf dem kälteren Theil des Apparates condensirt es sich in dunkelgrauen, oder schwarzen, metallglänzenden, dem Jod völlig ähnlichen Krystallen. Es ist sehr leicht schmelzbar und sublimirt sich bei einer geringen Hitze. Bei dem Erkalten gestehet die geschmolzene Masse krystallinisch. In der Luft raucht sie erst einige Augenblicke und fängt dann an zu zerfliessen. Die Flüssigkeit ist erst schwarz, wird dann blaugrün, und, in dem Maasse, als mehr Wasser zukommt, grüngelb, tief dunkelroth, rostroth, und endlich gelb. Wird das feste Molybdänchlorid in einem, atmosphärische Luft enthaltenden Gefässe aufbewahrt, so absorbirt es allmählig Sauerstoff, und es setzt sich nahe über das Chlorid ein weisses Sublimat, welches Molybdänsuperchlorid ist. Dem Chlorid bleibt eine entsprechende Menge Molybdänsäure beigemengt. Wird das Molybdänchlorid in Wasser geworfen, so löst es sich darin mit solcher Heftigkeit auf, dass die Flüssigkeit braust und kocht, wie wenn sich ein Gas entwickelte, was jedoch nicht der Fall ist. Eine kleine Menge Chlorid, mit viel Wasser übergossen, giebt eine, bald grün oder blau werdende Auflösung, was von der oxydirenden Wirkung der Luft herrührt. Eine weniger verdünnte Auflösung erhält sich sehr gut und kann selbst bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft werden, worauf das Chlorid mit schwarzer Farbe zurückbleibt. — *Basisches Molybdänchlorid* entsteht, wenn so lange vom Hydrat in eine Auflösung des Chlorids gebracht wird, als es sich noch darin auflöst. Nach dem freiwilligen Verdampfen giebt die Flüssigkeit eine dunkele, nicht krystallinische, leicht blau werdende Masse, die sich wiederum im Wasser auflöst.

Ammonium - Molybdänchlorid schiesst beim freiwilligen Verdampfen in kleinen, braunen, luftbeständigen Krystallen an. Wird das Molybdänchlorid mit kaustischem Ammoniak vermischt, bis der Niederschlag anfängt, beständig zu werden, und die Auflösung dann der freiwilligen Abdampfung überlassen, so entsteht eine schwarze, krystallinische Masse, die ein basisches Doppelsalz ist, das sich mit rother Farbe wieder im Wasser auflöst.

3. *Molybdänsuperchlorid*, $Mo\dot{C}l^3$. In flüssiger Form erhält man es, wenn Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. In fester Form erhält man dasselbe, wenn wasserfreies Molybdänoxyd gelinde in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird. Die Farbe des Gases verschwindet, und es fällt ein weisser, etwas in's Gelbe ziehender Schnee von Krystallschuppen nieder. Es bleibt Molybdänsäure zurück. Das Superchlorid ist weniger flüchtig als das Chlorid; es sublimirt sich aber mit Leichtigkeit bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden Temperatur. Es schmilzt nicht. Im Wasser, selbst in einer kleinen Menge, ist es leicht und ohne Rückstand auflöslich. Auch im Weingeist löst es sich auf. Es hat einen scharfen, zusammenziehenden, hintennach säuerlichen Geschmack.

Jodmolybdän. 1. *Molybdänjodür*, $Mo\dot{I}$, erhält man, wenn das Oxydulhydrat bis zur völligen Sättigung in Jodwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es gleicht in allen Punkten dem aufgelösten Chlorür. Auf trocknem Wege wirkt Jod nicht auf metallisches Molybdän, selbst nicht, wenn letzteres in Jodgas geglüht wird.

2. *Molybdänjodid*, $Mo\dot{I}^2$, wird durch Sättigung von Jodwasserstoffsäure mit Oxydhydrat erhalten. Die Auflösung ist roth und giebt nach dem Abdampfen in der Luft ein krystallisirtes Salz, welches bei dem Durchsehen roth und bei reflektirtem Lichte braun ist. Bei erhöheter Temperatur wird es zersetzt, es bildet sich Jodwasserstoffsäure, die sich an der Luft zersetzt, und es bleibt Oxyd zurück. Bei freiwilliger Abdampfung ist das Salz wieder im Wasser auflöslich.

Fluormolybdän. 1. *Molybdänfluorür*, $Mo\dot{F}$, bildet sich bei dem Auflösen von Oxydulhydrat in Fluorwasserstoffsäure. Die Auflösung hat eine schöne purpurrothe Farbe, ähnlich der von

wolframsaurem Molybdänoxyd, nur bedeutend heller. Bei gelinder Wärme trocknet sie zu einem purpurrothen Firniss ein, bei starker Wärme verliert die Masse die Purpurfarbe, wird braun und löst sich dann nicht mehr vollkommen im Wasser auf.

Kalium-Molybdänfluorür wird erhalten, wenn man die Auflösung des Fluorürs mit einer Auflösung von Fluorkalium vermischt. Es fällt in Gestalt von blassrothen Flocken nieder. Bei freier Säure wird es vom Wasser aufgelöst und setzt sich dann bei dem Abdampfen oder bei dem Erkalten als ein dunkel rosenrothes, bei dem Trocknen blasser werdendes Pulver ab.

Natrium-Molybdänfluorür ist leichter auflöslich. Es setzt sich bei dem Abdampfen in Gestalt eines rosenfarbenen Krystallmehles ab.

Ammonium-Molybdänfluorür gleicht vollkommen dem Kaliumdoppelsalze.

2. *Molybdänfluorid*, MoF^2, bildet sich bei dem Sättigen von Fluorwasserstoffsäure mit Oxydhydrat. Die Flüssigkeit ist roth, und bei einem grossen Ueberschuss von Säure fast farblos. Bei dem Abdampfen wird sie, wenn sie keinen Ueberschuss an Säure hat, leicht blau. Das trockne Salz ist schwarz und krystallinisch, und wieder vollkommen mit rother Farbe im Wasser auflöslich. War die Hitze bei dem Abdampfen zu stark, so entweicht leicht ein Theil Säure und es bleibt dann bei dem Auflösen im Wasser ein entsprechender Antheil wasserfreien Oxyds zurück.

Kalium-Molybdänfluorid entsteht, wenn man die Auflösung des Fluorids mit Fluorkalium vermischt. Das Doppelsalz fällt dabei als ein rothbraunes Pulver nieder. Es ist im Wasser nicht ganz unauflöslich.

Natrium- und *Ammonium-Molybdänfluorid* sind im Wasser leicht auflöslich und bilden nach dem Abdampfen rothgelbe Salzmassen.

3. *Molybdänsuperfluorid*, MoF^3, wird durch Auflösung von Molybdänsäure in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Die Auflösung geht leicht vor sich. Die Flüssigkeit trocknet bei dem Abdampfen zu einer syrupdicken, gelblichen Masse ein, die keine Zeichen von Krystallisation hat, und die durch hineingefallenen Staub, oder andere reducirende Stoffe, leicht

grün oder blau wird. Völlig eingetrocknet, löst sie sich nicht mehr vollständig im Wasser auf. Das Unaufgelöste enthält Molybdänsäure im Ueberschuss, ist in gewissem Grade in reinem Wasser auflöslich, und die Auflösung wird wieder niedergeschlagen, wenn man sie mit der zuerst gebildeten sauren Auflösung vermischt. Auch das blaue Molybdänoxyd wird von Fluorwasserstoffsäure zu einer tief blauen, nicht krystallisirenden Salzmasse aufgelöst.

Die auf eigenthümliche Art zusammengesetzten Doppelsalze, welche das Molybdänfluorid mit Fluorkalium, Fluornatrium und Fluorammonium bildet, habe ich schon bei den Haloïdsalzen dieser Basen beschrieben.

Kiesel-Molybdänfluorür ist in einem Ueberschuss von Säure leicht auflöslich. Bei dem freiwilligen Abdampfen trocknet es nicht ein. In der Wärme entweicht der Ueberschuss von Säure und die neutrale Verbindung bleibt mit schwarzer Farbe zurück. Ammoniak fällt aus der Auflösung eine dunkelbraunne, flockige Materie, welche kieselsaures Molybdänoxydul ist, das sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit, mit Hinterlassung der Kieselsäure, zersetzt.

Kiesel-Molybdänfluorid ist bei überschüssiger Säure im Wasser auflöslich. Bei dem freiwilligen Verdampfen bläut sich die Auflösung etwas und trocknet zu einer schwarzen, nicht krystallisirten Masse ein. Wasser zieht daraus einen blau gewordenen Theil aus und hinterlässt ein pechschwarzes Pulver, welches die neutrale Verbindung ist. Durch längere Einwirkung des Wassers erleidet dieselbe eine theilweise Zersetzung, das Wasser löst ein saures Salz auf, mit Hinterlassung eines basischen, so wie es bei dieser Klasse von Salzen der Fall zu sein pflegt. Ammoniak zersetzt selbst das trockne Salz, zieht Fluor aus und scheidet kieselsaures Molybdänoxyd ab.

Kiesel-Molybdänsuperfluorid. Kieselfluorwasserstoffsäure löst die Molybdänsäure mit gelblicher Farbe auf. Die eingetrocknete Auflösung bildet eine citrongelbe, undurchsichtige Materie, von der sich ein grosser Theil wieder mit gelber Farbe im Wasser auflöst, während eine basische Verbindung unaufgelöst zurückbleibt.

Cyanmolybdän ist in isolirtem Zustande unbekannt, giebt aber mit Eisencyanür drei Doppelsalze.

Eisenmolybdäncyanür entsteht, wenn ein Oxydulsalz mit einer Auflösung von Kaliumeisencyanür gefällt wird. Der Niederschlag ist dunkelbraun, und löst sich mit tief dunkelbrauner Farbe in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auf. Auch im kaustischem Ammoniak löst es sich mit dunkelbrauner Farbe auf. Diese Auflösung wird von Salmiak gefällt, welcher die Cyanverbindung wieder auszuscheiden scheint, deren Farbe der Niederschlag hat; die überstehende Flüssigkeit hat schwache Purpurfarbe.

Eisen-Molybdäncyanid wird durch Fällung von Molybdänchlorid mit Kaliumeisencyanür erhalten. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, das sich nicht in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst. Nach dem Auswaschen wird es dagegen von kaustischem Ammoniak aufgelöst, wobei es aber zersetzt, und Molybdänoxydhydrat neben Ammoniumeisencyanür im Wasser aufgelöst wird; etwas zugesetztes Salmiakwasser fällt das Hydrat aus. Enthält das Ammoniak, womit das Salz zersetzt wird, Salmiak, so bleibt das Hydrat unaufgelöst.

Eisen-Molybdänsupercyanid erhält man durch Fällung einer Auflösung von Molybdänsäure mit Kaliumeisencyanür. Der Niederschlag ist rothbraun, ähnlich den beiden vorhergehenden, aber von hellerer rother Farbe. Er ist mit dunkel rothbrauner Farbe in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, wodurch er dem Cyanürdoppelsalze ähnlich ist, von dem er sich aber durch sein Verhalten zum Ammoniak unterscheidet, in dem er sich augenblicklich zur farblosen Flüssigkeit auflöst.

B. Sauerstoffsalze von Molybdän.

1. Molybdänoxydulsalze.

Schwefelsaures Molybdänoxydul, $\dot{Mo}\ddot{S}$, erhält man, wenn das Oxydulhydrat in Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist fast schwarz. Reibt man das trockne Hydrat mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine pechschwarze, zähe Verbindung, welche, wenn die Menge des Oxyduls hinreichend war, ein neutrales Salz ist. Vermischt man diese mit Wasser, so wird sie zersetzt, ein aufgeschwollenes basisches Salz wird abgeschieden, und ein Salz

mit Ueberschuss an Säure im Wasser aufgelöst. Verdunstet man die Auflösung, so concentrirt sie sich zu einer schwarzen, zähen, nicht krystallinischen Masse. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn verdünnte Schwefelsäure mit Oxydulhydrat gesättigt wird, welches, wenn man es in Ueberschuss anwendet, in ein basisches Salz verwandelt wird. Schwefelsaures Ammoniak wird nicht vom aufgelösten Molybdänchlorür getrübt. Versucht man, nach dem Einkochen des schwefelsauren Salzes, dieses dadurch neutral zu machen, dass man die überschüssige Schwefelsäure in einer passenden Temperatur abraucht, so entwickelt sich schwefligsaures Gas, und man erhält schwefelsaures Molybdänoxyd, welches sich im Wasser mit rother Farbe auflöst. Setzt man die Hitze weiter fort, so wird das Salz blau. Aus einer Auflösung von schwefelsaurem Molybdänoxydul fällt Ammoniak das erwähnte basische Salz mit graubrauner Farbe. Wird das neutrale Salz mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure vermischt und sich selbst überlassen, so nimmt es eine Purpurfarbe an.

Salpetersaures Molybdänoxydul, $\dot{Mo}\ddot{\dot{N}}$, wird erhalten, wenn das Hydrat feucht, oder, im luftleeren Raume getrocknet, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat die dunkle Farbe der Salze, die aber bald in's Purpurne übergeht. Wird die Säure mit feuchtem Hydrat in Ueberschuss gesättigt, so bildet sich ein basisches Salz; aber diese Verbindungen erhalten sich nicht lange, sie verlieren allmählig ihre Farbe, und auf Kosten der Salpetersäure wird Molybdänsäure gebildet.

Phosphorsaures Molybdänoxydul, $\dot{Mo}^2\ddot{\dot{P}}$, wird gefällt, wenn man eine Auflösung von Molybdänchlorür mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zersetzt. Der Niederschlag löst sich anfänglich wieder auf, wird aber bald beständig. Die Farbe desselben ist dunkelgrau. Wird das Oxydulhydrat in Phosphorsäure aufgelöst, so erhält man ein saures Salz, welches bei dem Abdunsten eine dunkle Purpurfarbe annimmt, und hiernach eine zerfliessende syrupartige Masse bildet. Kaustisches Ammoniak löst das saure Salz mit einer so tiefen Farbe auf, dass die Flüssigkeit schwarz ist, aber gegen die Flamme eines Lichtes erscheint dieselbe tief dunkelbraun.

Kohlensaures Molybdänoxydul kann wenigstens nicht auf nassem Wege dargestellt werden.

Oxalsaures, *borsaures*, *essigsaures*, *weinsaures* und *bernsteinsaures Molybdänoxydul* sind sämmtlich unauflöslich und bilden dunkelgraue Niederschläge, welche bei dem Trocknen schwarz werden. Sie lösen sich in geringer Menge in einem Ueberschuss ihrer Säuren auf.

Oxalsaures Kali-Molybdänoxydul bildet ein im Wasser auflösliches, purpurfarbenes Doppelsalz.

Weinsaures Kali-Molybdänoxydul bildet ein im Wasser schwer auflösliches Doppelsalz, welches vom Ammoniak mit dunkler Purpurfarbe aufgelöst wird, und sich daraus wieder niederschlägt, wenn das Ammoniak verdunstet. Am leichtesten erhält man dieses Salz, wenn Molybdänsäure in zweifach-weinsaurem Kali aufgelöst, und darauf die Auflösung mit Zink digerirt wird, welches dasselbe zum Oxydsalze reducirt. Setzt man ein wenig Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wird das Oxyd zum Oxydul reducirt, und wenn man die Wirkung des Zinks fortdauernd erhält, nachdem die Säure gesättigt ist, so fällt ein Doppelsalz als schwarzes Pulver nieder, welches, auf ein Filtrum gebracht, nachdem das Zinksalz durchgegangen ist, dem Waschwasser eine Purpurfarbe ertheilt. In einem offenen Gefässe verbrannt, hinterlässt es geschmolzenes molybdänsaures Kali.

Arseniksaures Molybdänoxydul, $\dot{Mo}^2 \ddot{A}s$, verhält sich ganz wie das phosphorsaure Salz.

Chromsaures Molybdänoxydul scheint es nicht zu geben. Bei Vermischung von chromsaurem Kali mit dem Chlorür, entsteht ein basisches chromsaures Molybdänoxydsalz, und Chromchlorür wird mit grüner Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst.

2. Molybdänoxydsalze.

Schwefelsaures Molybdänoxyd, $\dot{Mo}\ddot{S}^2$, wird erhalten, sowohl wenn man das Hydrat in Schwefelsäure auflöst, als auch, wenn man Molybdänchlorid durch Schwefelsäure zersetzt. Diese Auflösung ist roth, aber das eingetrocknete Salz ist schwarz. Bei einer zu hohen Temperatur wird es während des Verdunstens leicht blau, eine Veränderung, die zu erleiden die Molybdänsalze eine grosse Neigung haben.

Salpeter-

Salpetersaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\ddot{\dot{N}}^2$, wird erhalten, sowohl wenn man die Säure mit dem Hydrat des Oxyds sättigt, als auch, wenn man Molybdän mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Es kann bis zu einem gewissen Grade der Concentration abgedunstet, aber auf diese Weise nicht in fester Gestalt erhalten werden, weil es erst anfängt, sich zu bläuen, dann, während es eintrocknet, farblos wird, Stickoxydgas entwickelt und Molybdänsäure zurücklässt.

Phosphorsaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\ddot{\dot{P}}$, wird in Form eines hellrothen flockigen Stoffes gefällt, wenn man Molybdänchlorid mit phosphorsaurem Ammoniak vermischt. Die Flüssigkeit behält jedoch eine gelbliche Farbe, zum Beweis, dass das Salz nicht ganz unauflöslich ist. Wenn man das Hydrat des Oxydes in Phosphorsäure auflöst, so lange diese noch etwas aufnimmt, so erhält man ein *saures Salz*, welches bei freiwilligem Verdunsten zu einer rothen, zähen, durchsichtigen Masse eintrocknet, in der sich keine Anzeigen von Krystallisation entdecken lassen. Ammoniak löst dieses Salz mit rother Farbe auf, aber nach einer Stunde trübt sich die Flüssigkeit, und das Meiste wird gefällt. Die Auflösung in Ammoniak verliert an der Luft bald ihre Farbe.

Kohlensaures Molybdänoxyd giebt es nicht.

Oxalsaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\dot{\ddot{C}}^2$, ist auflöslich im Wasser. Die bei dem freiwilligen Verdunsten gebildeten Krystalle sind bläulich, fast schwarz, werden aber mit rother Farbe von Wasser aufgelöst. Ammoniak fällt aus der Auflösung dieses Salzes ein blass ziegelrothes, basisches Salz, welches in einem Ueberschuss von Alkali nicht aufgelöst wird.

Oxalsaures Kali-Molybdänoxyd ist ein im Wasser auflösliches Salz.

Borsaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\ddot{B}^2$, ist unauflöslich im Wasser. Es wird mit rostgelber Farbe gefällt, wenn eine Auflösung des Molybdänchlorids mit einer Auflösung von borsaurem Ammoniak vermischt wird. Löst man das Oxydhydrat in kochender Borsäure auf, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche bei dem Verdunsten gelatinirt und das neutrale Salz absetzt.

Essigsaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\bar{A}^2$, wird gefällt, wenn man Molybdänchlorid mit essigsaurem Kali vermischt; der

Niederschlag hat die Farbe des Hydrats. Das Hydrat wird von siedender Essigsäure zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche bei dem Erkalten gelatinirt. Sich selbst überlassen, trocknet die Masse, ohne dass sie blau wird, zu einem dunkelbraunen, pulverförmigen Stoffe ein.

Weinsaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\,\bar{T}^2$, trocknet zu einer blassrothen, gummiartigen Masse ein, die eine bemerkenswerthe Neigung hat, grün oder blau zu werden. Es wird nicht von Alkalien gefällt, sondern giebt mit diesen dunkelrothe Auflösungen, welche an der Luft farblos werden.

Weinsaures Kali-Molybdänoxyd bildet ein Doppelsalz, welches im Wasser auflöslich ist, und welches zu einer gelben Salzmasse eintrocknet. Mit Hydrat im Ueberschuss versetzt, bildet sich ein schwerer auflösliches Salz in Gestalt eines braunen Pulvers, welches vom Alkali aufgelöst wird. Das auflösliche Doppelsalz wird von Galläpfelinfusion mit brandgelber Farbe gefällt, und die Flüssigkeit nimmt eine tief brandgelbe Farbe an. Sowohl die Farbe des Niederschlags als die der Flüssigkeit ist verschieden von der, welche Galläpfelinfusion mit andern Molybdänoxydsalzen giebt.

Bernsteinsaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\,\bar{S}^2$, verhält sich völlig dem essigsauren Oxyd gleich, in Allem, was von dem letzteren angeführt ist.

Arseniksaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\,\ddot{A}s$, wird gefällt, wenn man Molybdänchlorid mit einem arseniksauren Salz vermischt. Ein saures Salz erhält man, wenn das Hydrat in Arseniksäure aufgelöst wird. Dieses hat eine grosse Neigung, blau zu werden, selbst bei dem freiwilligen Verdunsten. Es wird vom kaustischen Ammoniak mit einer tiefrothen Farbe aufgelöst, und die Flüssigkeit setzt nichts ab, wenn man sie stehen lässt, aber sie wird allmählig farblos.

Chromsaures Molybdänoxyd, $\ddot{M}o\,\ddot{C}r^2$. *a*) *Neutrales* löst sich im Wasser mit hellgelber Farbe auf. Die Auflösung giebt, nach freiwilligem Verdunsten, weisse oder schwach gelbliche Krystallschuppen, oder efflorescirende Nadeln; völlig getrocknet, ist das Salz weiss. *b*) *Saures* wird im Wasser mit brauner Farbe gelöst, und trocknet zu einer braunen, nicht krystallinischen, gleichsam verwitterten Salzmasse ein, welche nachher ohne Veränderung vom Wasser aufgelöst wird.

c) *Basisches* wird aus einer von den vorhergehenden Auflösungen durch kaustisches Ammoniak gefällt, und ist eine im Wasser unauflösliche, graugelbe, flockige Masse.

Wolframsaures Molybdänoxyd, $\dot{M}oW^2$. Wenn eine concentrirte Auflösung von wolframsaurem Ammoniak mit Molybdänchlorid vermischt wird, so erhält man eine Auflösung von ausnehmend schöner Purpurfarbe, aber so dunkel gefärbt, dass sie kaum an den dünnsten Kanten durchsichtig ist. Durch Verdünnung tritt die Farbe in ihrer ganzen Schönheit hervor. Wird die concentrirte Auflösung mit einer starken Auflösung von Salmiak vermischt, so fällt die purpurfarbene Verbindung nieder, und die Flüssigkeit behält nur eine schwache Purpurfarbe. Man kann den Niederschlag auf dem Filtrum auswaschen, zuerst mit Salmiakwasser, und nachher mit Weingeist von 0,86, welcher denselben nicht auflöst, alsdann ausdrücken und bei gelinder Wärme trocknen. Er stellt alsdann eine dunkel purpurfarbene Masse dar, welche sich an der Luft nicht verändert und vom Wasser ohne Rückstand wieder aufgelöst wird. Wird die verdünnte Auflösung von wolframsaurem Molybdänoxyd in einem flachen Gefässe stehen gelassen, so verbleicht die Farbe allmählig, und nach einiger Zeit ist sie gänzlich verschwunden. Die Flüssigkeit enthält alsdann eine Auflösung von wolframsaurer Molybdänsäure. Die purpurfarbene Auflösung wird vom kaustischen Natron auf die Art zersetzt, dass es Molybdänoxyd abscheidet; aber kaustisches Ammoniak nimmt die Farbe hinweg, ohne dass im ersten Augenblick ein Niederschlag zum Vorschein kommt. Allmählig wird ein weisses Salzpulver gefällt. Dasselbe wird sogleich gebildet, wenn man das durch Salmiak gefällte Salz mit Ammoniak übergiesst. Es ist ein im Wasser unauflösliches basisches Salz von wolframsaurem Ammoniak und wolframsaurem Molybdänoxyd. Kaustisches Natron zersetzt auch dieses mit Zurücklassung von Molybdänoxyd, welches gleichwohl bald verschwindet, wenn die Luft hinzukommt.

3. Salze, worin Molybdänsäure Basis ist.

Schwefelsaure Molybdänsäure giebt eine gelbe Auflösung, die zu einer citrongelben Masse eintrocknet, worauf bloss ein Theil wieder im Wasser aufgelöst wird. An der Luft zer-

fliesst die Masse wieder und die Krystalle verschwinden. Wenn die gesättigte Auflösung mit einem Ueberschuss von Molybdänsäure gekocht wird, so erhält man eine trübe milchige Flüssigkeit, die bei dem Erkalten gelatinirt und einen hellgelben, flockigen Stoff absetzt, den man mit einem basischen Salze vergleichen kann. Dieser ist bis zu einem gewissen Grad im Wasser auflöslich, aber unauflöslich im Weingeist, von welchem er aber grün gefärbt wird.

Salpetersaure Molybdänsäure. Salpetersäure scheint mit Molybdänsäure keine Verbindung einzugehen, die in fester Gestalt erhalten werden kann.

Phosphorsaure Molybdänsäure. Wenn man Molybdänsäure noch feucht in Phosphorsäure einträgt, so wird sie sogleich citrongelb. Mit Hülfe der Wärme löst sie sich alsdann auf. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und hinterlässt nach dem Verdunsten eine wasserklare, zähe Masse, die keine Zeichen von Krystallisation zeigt und einen stark zusammenziehenden Geschmack besitzt. Sie wird sowohl vom Wasser als vom Weingeist leicht aufgelöst. Der letztere löst sie mit gelber Farbe, wird blau bei dem Verdunsten und hinterlässt einen braunen, undurchsichtigen Rückstand, der sich im Wasser mit blauer Farbe auflöst. Wird Molybdänsäure in Ueberschuss mit Phosphorsäure digerirt, so wird die letztere ausgefällt und bildet mit der Molybdänsäure ein citronengelbes, so zu sagen, basisches, im Wasser unlösliches Salz.

Oxalsaure Molybdänsäure erhält man leicht, wenn beide Säuren zusammen digerirt werden. Die Auflösung ist farblos, und selbst ein Ueberschuss von Molybdänsäure wird nicht einmal gefärbt. Die Auflösung giebt bei dem Verdunsten eine farblose Gallerte, welche ohne weiteres Eintrocknen krystallinisch wird. Das Salz löst sich vollkommen und mit gelber Farbe im Spiritus auf.

Zweifach-oxalsaures Kali vereinigt sich mit der Molybdänsäure zu einem nicht krystallisirenden Doppelsalze.

Borsaure Molybdänsäure. Borsäure löst die Molybdänsäure bei dem Kochen auf. Wird ein Ueberschuss von der letzteren hinzugesetzt, so wird diese undurchsichtig und klebrig wie Terpentin. Die Auflösung wird bei dem Erkalten milchig. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und giebt nach dem Verdunsten ein krystallisirtes, farbloses Salz. Weingeist

zersetzt die Krystalle, scheidet ein gelbes Pulver ab und löst Borsäure mit sehr wenig Molybdänsäure auf.

Essigsaure Molybdänsäure erhält man, wenn Molybdänsäure durch Kochen in Essigsäure aufgelöst wird. Ein Ueberschuss von der ersteren macht die Auflösung trübe und milchig. Die geklärte Flüssigkeit giebt nach der Verdunstung eine farblose Gallerte, welche nachher ohne weiteres Eintrocknen gelb wird und zu einem gröblichen, gelben Pulver zerspringt, das in sehr geringer Menge und mit gelber Farbe von Wasser aufgelöst wird.

Weinsaure Molybdänsäure ist ein farbloses, nicht krystallisirendes Salz. Bei meinen Versuchen wurde die Auflösung stets blau bei dem Verdunsten. Ich muss es unausgemacht lassen, ob dieses von irgend einer Beimengung der Weinsäure herrührte. Die Verbindung wird vollkommen von Weingeist aufgelöst.

Zweifach-weinsaures Kali ist das beste Auflösungsmittel für Molybdänsäure, und löst bei dem Kochen auch die geschmolzene und sublimirte Säure auf. Die Auflösung trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Bernsteinsaure Molybdänsäure wird durch Digestion beider Säuren mit Wasser erhalten. Die Auflösung ist farblos, giebt aber nach dem Verdunsten gelbe Krystalle. Alkohol scheidet aus diesen ein gelbes Pulver ab, und löst meist nur Bernsteinsäure auf.

Arseniksaure Molybdänsäure giebt auf gleiche Weise eine farblose Auflösung und ein citronengelbes basisches Salz. Die Auflösung krystallisirt, nachdem sie bis zur Syrupconsistenz verdunstet worden ist. Weingeist zersetzt die Krystalle und scheidet einen weissen, flockigen Stoff ab, welchen er gleichwohl späterhin auflöst. Während des Verdunstens wird die Auflösung blau und schiesst alsdann nicht mehr bei dem Eintrocknen an.

Chromsaure Molybdänsäure. Die Chromsäure löst Molybdänsäure bei dem Kochen auf. Die Auflösung ist gelb. Setzt man Molybdänsäure im Ueberschuss hinzu, so wird diese zu einer gelben, durchsichtigen Gallerte. Die filtrirte Auflösung verdunstet, hinterlässt einen gelbbraunen, durchsichtigen, nicht krystallisirenden Firniss. Wasser zersetzt diesen in einen

leichter auflöslichen, bräunlichen und in einen andern blassgelben pulverförmigen Theil, welcher jedoch auch nachher aufgelöst wird, obgleich er mehr Wasser gebraucht.

Das Molybdän bildet noch eine Klasse von Sauerstoffsalzen, die durch ihre tiefblaue Farbe ausgezeichnet sind. Sie sind eigentlich als Doppelsalze zu betrachten, worin Molybdänsäure und Molybdänoxyd zusammen Basen sind. Sie sind noch nicht besonders untersucht worden.

C. Schwefelsalze von Molybdän.

Das in seiner Zusammensetzung dem Oxyd proportionale Schwefelmolybdän ist eine Schwefelbasis, die auf nassem Wege mit elektronegativen Schwefelmetallen zu Salzen verbunden werden kann, die aber noch gar nicht untersucht sind. Ein in der Zusammensetzung dem Oxydul proportionales Schwefelmolybdän ist bekanntlich noch nicht hervorgebracht worden.

XXXVII. Salze von Vanadium.

Vanadinoxydsalze.

Die Auflösung dieser Salze ist, mit wenigen Ausnahmen, prächtig blau. In festem Zustande und mit Wasser verbunden, sind sie dunkel oder hellblau, zuweilen grünlich. Die wasserfreien sind gewöhnlich braun, zuweilen auch grün. Beide aber, die braunen und die grünen, lösen sich mit blauer Farbe im Wasser. Ihr Geschmack ist süsslich zusammenziehend, wie der der Eisenoxydulsalze. Die meisten sind in Wasser löslich. Kaustische Alkalien bewirken in der Auflösung einen Niederschlag, der anfangs graulichweiss ist, nachher aber leberbraun wird; überschüssiges Alkali löst diesen Niederschlag mit brauner Farbe auf. Ueberschüssiges Ammoniak erzeugt einen braunen Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos. Kohlensaure Alkalien bewirken einen graulichweissen Niederschlag. Von Schwefelwasserstoff werden die Vanadinoxydsalze nicht gefällt. Die Sulfhydrate fällen sie schwarz, und dieser Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels mit schöner Purpurfarbe auflöslich. Kaliumeisencyanür bewirkt einen citronengelben Niederschlag, der an der Luft grünlich wird. Mit Galläpfelinfusion entsteht

ein so tiefblauer Niederschlag, dass die Flüssigkeit wie Dinte aussieht.

Salze mit Vanadinsäure zur Basis, oder entsprechende Haloïdsalze.

Diese Salze sind roth oder gelb. Ihr Geschmack ist stark zusammenziehend, wie der der Eisenoxydsalze, und hintennach säuerlich. Die Auflösung der neutralen Salze setzt beim Verdunsten in der Wärme, bei einem gewissen Grade der Concentration, eine rothbraune, nicht krystallinische Masse ab, die eine Art basisches Salz ist. Oft entfärben sich die Auflösungen dieser Salze vollständig, wenn man sie erhitzt; eine Veränderung wahrscheinlich von derselben Natur, wie die früher erwähnte, welche mehrere vanadinsaure Salze zeigen. Einige Zeit der Luft ausgesetzt, werden diese Auflösungen allmählig grün, wahrscheinlich in Folge einer theilweisen Reduction, welche die Vanadinsäure durch den Staub in der Luft erleidet. Diese Salze werden durch viele desoxydirende Körper blau, namentlich durch Schwefelwasserstoff, Alkohol, Zucker, mehrere Pflanzensäuren, Gerbstoff etc. Letzterer färbt sie so tiefblau, dass die Flüssigkeit wie schwarz aussieht; nachdem man sie aber mit Wasser verdünnt hat, wird sie rein, aber sehr tiefblau. Kaliumeisencyanür erzeugt darin einen grünen Niederschlag.

A. Haloïdsalze von Vanadium.

Chlorvanadium. 1. *Vanadinchlorid*, $V\text{Cl}^2$. Dieses Salz konnte noch nicht in wasserfreiem Zustande erhalten werden. Es entsteht nicht, wenn man den Dampf von Vanadinsuperchlorid über ein glühendes Gemenge von Vanadinsuboxyd und Kohlenpulver leitet. Eben so wenig erhält man es, wenn man so viel wie möglich wasserfreies schwefelsaures Vanadinoxyd mit Chlorkalium schmilzt. Das Vanadium bleibt ganz in der Masse, wahrscheinlich auf Kosten der Schwefelsäure in Vanadinsäure verwandelt. In Verbindung mit Wasser erhält man das Vanadinchlorid sehr leicht. Man löst Vanadinsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit Hülfe von Wärme auf, wobei sich Chlor entwickelt; das dabei unzersetzt bleibende Superchlorid kann durch Digestion mit Sub-

oxyd oder metallischem Vanadium zersetzt werden, welchen Zweck man auch durch Zusatz von ein wenig Zucker, Alkohol oder Schwefelwasserstoff erreicht. Die Auflösung hat eine schöne blaue Farbe. Giesst man dagegen concentrirte Chlorwasserstoffsäure auf Vanadinoxyd, bereitet durch Glühen von vanadinsaurem Ammoniak in verschlossenen Gefässen, so erhält man eine schwärzlichbraune Auflösung. Es entwickelt sich zugleich ein wenig Chlor, in Folge der Zersetzung von ein wenig Vanadinsäure. Lässt man die so viel wie möglich mit Oxyd gesättigte, braune Auflösung freiwillig verdunsten, so concentrirt sie sich bis zu einem gewissen Punkt, ohne aber einzutrocknen. Mit Wasser verdünnt, behält sie ihre braune Farbe; aber beim Verdunsten in der Wärme bläut sie sich allmählig vollständig. Diese Farbenveränderung findet sogleich statt, wenn man der, selbst auch concentrirten Flüssigkeit Schwefelsäure zumischt, und hierbei bildet sich weder ein Niederschlag, noch entwickelt sich ein Gas. Wahrscheinlich ist das braune Chlorid ein anderer isomerischer Zustand, welcher durch Schwefelsäure sogleich in den blauen umgeändert wird. Das blaue Chlorid concentrirt sich nach und nach, und trocknet in dünnen Lagen zu einem braunen Ueberzug ein, der nicht mehr vollständig im Wasser löslich ist. Bei mässiger Wärme verdunstet, verwandelt es sich gänzlich in diese braune Masse, die ein basisches Chlorür ist. Es zeigt keine Spur von Krystallisation. Das concentrirte Vanadinchlorid kann ohne Fällung mit wasserfreiem Alkohol vermischt werden. Ammoniak erzeugt darin einen grünlichgrauen Niederschlag, der sich beim Auswaschen nicht auflöst und ein ammoniakhaltiges basisches Chlorür zu sein scheint.

2. *Vanadinsuperchlorid*, $V\ddot{C}l^3$. Man erhält es, wenn man einen Strom von Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Vanadinsuboxyd und Kohle leitet. Das Superchlorid destillirt als eine gelbe Flüssigkeit über. Die gelbe Farbe rührt von aufgelöstem Chlor her, von welchem man es durch Hindurchleiten von getrockneter Luft befreit. Sobald die hindurchgegangene Luft nicht mehr nach Chlor, sondern bloss nach Chlorwasserstoffsäure riecht, unterbricht man die Operation. Um die hierbei sich verflüchtigende kleine Menge von Superchlorid nicht zu verlieren, lässt man die Luft nachher durch ammoniakhaltiges Wasser gehen. Nachdem es vom überschüs-

sigen Chlor befreit ist, stellt das Superchlorid eine viel blasser gelbe Flüssigkeit dar. Es siedet noch nicht bei $+100^{o}$, verdunstet aber leicht und verbreitet an der Luft röthlichgelbe Dämpfe, indem sich Vanadinsäure in Gestalt eines unendlich feinen Staubes absetzt. Der flüssige Theil zieht die Feuchtigkeit aus der Luft an, wird roth, verdickt sich und setzt ein basisches Salz ab. Das Superchlorid kann mit Wasser verdünnt werden, worin sich auch der verdickte Theil auflöst; die Auflösung ist blassgelb und hat einen rein zusammenziehenden Geschmack. In concentrirtem Zustande riecht sie nach Chlor und wird beim Erhitzen grün; zuletzt verwandelt sie sich grossentheils in Chlorid. Wasserfreier Alkohol bildet mit dem Superchlorid eine rothe Flüssigkeit, worin sich bald Aether erzeugt, während sie zuerst grün und darauf blau wird. Kalium kann ohne Veränderung unter dem wasserfreien Superchlorid liegen; aber in seinem Gas brennt es. Das Vanadinsuperchlorid absorbirt das Ammoniakgas unter starker Erhitzung. Die Verbindung ist sublimirbar und bildet nachher ein weisses, nicht krystallinisches Pulver. In einem Strom von Ammoniakgas erhitzt, wird sie noch unter der Glühhitze zersetzt, es bildet sich Salmiak, Stickgas und reducirtes Vanadium, wie bereits bei diesem erwähnt wurde.

Vanadinbromid, $V\dot{B}r^{2}$. Es verhält sich ganz wie das blaue Chlorid. Das wasserfreie Vanadinoxyd wird von Bromwasserstoffsäure mit blauer Farbe aufgelöst. Mit Alkohol vermischt, gelatinirt das concentrirte Bromid nach einigen Augenblicken, weil ihm der Alkohol das Wasser entzieht; es wird aber beim Verdunsten des Alkohols wieder flüssig. Nach dem Eintrocknen ist es braun, löst sich aber vollständig wieder im Wasser auf. Ammoniak fällt daraus ein grünlich graues basisches Doppelsalz.

Vanadinjodid, $V\dot{I}^{2}$. Auf trocknem Wege scheint sich das Vanadium nicht mit Jod zu verbinden; man kann das Metall bis zum Glühen in Jodgas erhitzen, ohne dass eine Vereinigung stattfindet. Es sublimirt sich zwar dabei eine kleine Menge einer geschmolznen, orangefarbnen Substanz, die aber vielleicht nur Vanadinsäure ist, deren Bildung von Feuchtigkeit herrührt. Das auf nassem Wege gebildete Vanadinjodid bildet eine blaue Auflösung, die an der Luft schnell grün wird. Nach dem Verdunsten ist es eine halbflüssige

braune Masse, die nach dem Verdünnen mit Wasser schwärzlich braun wird. Schwefelsäure entwickelt alsdann Jod daraus. Sie scheint aus einem Gemenge von vanadinsaurem Vanadinoxyd und einem mit Jod übersättigten Vanadinjodid zu bestehen.

Fluorvanadium. 1. *Vanadinfluorid*, VF^2. Seine Auflösung ist blau; nach dem Eintrocknen ist es braun und löst sich von Neuem im Wasser. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man einen grünlichen Syrup, in dem sich grünliche Krystalle bilden. In diesem Zustand ist es in wasserfreiem Alkohol löslich, ohne dass dadurch die ursprünglich blaue Farbe hervorgebracht wird. Diess geschieht leicht durch Schwefelwasserstoff. Mit den Fluorüren der Alkalien bildet dieses Fluorid hellblaue, im Wasser leicht, im Alkohol nicht lösliche Doppelsalze.

Kiesel - Vanadinfluorid. Durch Verdunsten bei $+ 60^0$ giebt die blaue Auflösung einen aufgeblähten hellblauen Rückstand. Beim freiwilligen Verdunsten wird er grün und verhält sich wie das Fluorid.

2. *Vanadinsuperfluorid*, VF^3. Bei der Destillation eines Gemisches von vanadinsaurem Natron, Fluornatrium und rauchender Schwefelsäure in einer Platinretorte erhält man nur Fluorwasserstoffsäure, und alle Vanadinsäure bleibt im sauren schwefelsauren Natron. Die Fluorwasserstoffsäure löst in der Wärme die Vanadinsäure leicht auf. Die Auflösung ist farblos; verdunstet man sie bei einer nicht über $+ 40^0$ gehenden Temperatur, so bleibt eine weisse, feste Masse, die vom Wasser wieder gelöst wird. Beim Erhitzen wird sie roth, löst sich aber dann noch im Wasser; erhitzt man sie aber stärker, so entwickelt sie Fluorwasserstoffsäure und lässt Vanadinsäure zurück.

Kiesel - Vanadinsuperfluorid. Die Kieselfluorwasserstoffsäure löst die Vanadinsäure mit rother Farbe auf. Nach dem Verdunsten im Wasserbade bleibt eine orangefarbene, nicht krystallisirte Masse zurück. Beim Uebergiessen mit Wasser löst sie sich theilweise mit blassgelber Farbe auf; ein grosser Theil aber bleibt als eine dunkelgrüne Masse zurück, welche von Schwefelsäure unter Entwickelung von Fluorkieselgas zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Vanadincyanid, $\dot{V}\text{Cy}^2$. Durch Behandlung des Vanadinoxydhydrats mit Cyanwasserstoffsäure entsteht eine braune Masse, die sich ohne Veränderung auswaschen lässt. Sie löst sich in Cyankalium auf; beim freiwilligen Verdunsten giebt die Auflösung nur neutrales vanadinsaures Kali, während sie beständig Cyanwasserstoffsäure ausdunstet.

Vanadin-Eisencyanür schlägt sich als eine schön citronengelbe, sehr voluminöse Masse nieder. Von verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst. Beim Trocknen an der Luft wird es schön grün.

Vanadin-Eisencyanid schlägt sich als eine gelblich-grüne, gallertartige Masse nieder.

Eisen-Vanadinsupercyanid bildet einen schönen grünen Niederschlag. Die Substanzen, welche die anderen Vanadinsäure-Salze leicht reduciren, ändern seine Farbe leicht in Gelb um. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man das feuchte Vanadin-Eisencyanür der Luft aussetzt, in welchem Falle es aber ein basisches Salz giebt.

B. Sauerstoffsalze von Vanadium.

Vanadinoxydsalze.

Schwefelsaures Vanadinoxyd, $\dot{V}\ddot{S}^2$. Man erhält dieses Salz, wenn man Vanadinsäure oder Vanadinoxyd (so wie man sie durch Glühen des vanadinsauren Ammoniaks bekommt) in Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, auflöst, und durch die verdünnte Auflösung nachher Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch die letzten Antheile von Vanadinsäure reducirt werden. Zu diesem Endzweck kann man sich auch der Oxalsäure bedienen. Man dampft die Flüssigkeit ab, bis sich die überschüssige Schwefelsäure zu concentriren anfängt, worauf sich das Salz in Gestalt einer durchsichtigen, schmuzigblauen Krystallkruste absetzt. Nachdem man die Säure hat abtröpfen lassen, wäscht man die noch anhängenden Antheile mit wasserfreiem Alkohol ab. Nach und nach schwillt das Salz auf, und verwandelt sich in ein lockeres, himmelblaues Krystallpulver, welches man mit Alkohol auswäscht, der sich dadurch fortwährend blau färbt, ungeachtet er nur höchst wenig auflöst. Man trocknet es nachher über

Schwefelsäure oder Chlorcalcium unter einer Glocke. Das aus der Schwefelsäure krystallisirte Salz ist offenbar ein anderes als das letztere blaue; worin der Unterschied besteht, ist nicht untersucht. Wahrscheinlich ist ersteres ein saures Salz, denn die Analyse hat gezeigt, dass das blaue das neutrale Salz ist. In dieser Form scheint das schwefelsaure Vanadinoxyd in kaltem Wasser wenig löslich zu sein: es zerfällt darin anfänglich und löst sich nur mit äusserster Langsamkeit auf; aber von heissem Wasser wird es rasch aufgelöst. Andererseits ist es zerfliesslich, und setzt man es einer warmen feuchten Luft aus, so bildet es nach wenigen Stunden einen Syrup, während dieselbe Menge Salz, unter Wasser befindlich, fast ganz ungelöst bleibt. Es ist ziemlich schwer, dieses Salz in regelmässigen Krystallen zu bekommen. Am besten erreicht man den Zweck, wenn man das trockne Salz zerfliessen lässt und es dann einige Wochen lang hinstellt. Ein sehr kleiner Ueberschuss von Säure befördert die Krystallisation, die bei feuchtem Wetter niemals vor sich geht. Die Krystalle bestehen meistens aus einem Aggregat von Prismen; zuweilen erhält man jedoch auch einzelne, sehr kurze, gerade Prismen mit rhombischer Basis und schief auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzten dreiseitigen Endflächen. Sie haben die schöne blaue Farbe des schwefelsauren Kupferoxyds, nur vielleicht etwas tiefer. Sie enthalten 17,9 Proc. oder 4 Atome Wasser. Dieselbe Zusammensetzung hat das durch Alkohol bereitete pulverförmige Salz. Im Feuer wird das schwefelsaure Vanadinoxyd zersetzt; das Oxyd verwandelt sich auf Kosten der Schwefelsäure in Vanadinsäure, es entwickelt sich schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure, und es bleibt geschmolzene Vanadinsäure zurück. Digerirt man eine etwas concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit Vanadinoxydhydrat, so löst sich dieses auf, indem sich ein auflösliches basisches Salz bildet, welches beim freiwilligen Verdunsten zu einem blauen, durchsichtigen Ueberzug eintrocknet, welcher beim Erhitzen bis zu 100° unter Verlust von Wasser braun wird. Im Wasser ist die Masse wieder löslich; aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird die Auflösung grün, und das Salz setzt zuletzt vanadinsaures Vanadinoxyd ab, während blaues neutrales Salz in concentrirter Auflösung bleibt.

Schwefelsaures Kali-Vanadinoxyd, $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{V}\ddot{S}^2$. Es bildet sich, wenn man in den richtigen Proportionen die Auflösungen der beiden Salze mit einander vermischt; das Doppelsalz krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer hellblauen, gummiartigen Masse ein.

Salpetersaures Vanadinoxyd, $\ddot{V}\ddot{N}^2$. Dieses Salz entsteht, wenn Vanadium, sein Suboxyd oder sein Oxyd in Salpetersäure aufgelöst werden; die blaue Farbe der Auflösung wird nicht durch Kochen verändert. Löst man aber Vanadinoxydhydrat bis zur völligen Sättigung in Salpetersäure auf und lässt die Auflösung freiwillig verdunsten, so wird sie bei einem gewissen Grade der Concentration grün, und im Augenblick des völligen Eintrocknens zersetzt sich die Säure und hinterlässt Vanadinsäure, die eine kleine Menge Salpetersäure gebunden zurückhält.

Phosphorsaures Vanadinoxyd, $\ddot{V}\ddot{P}$. Das neutrale Salz bildet einen blauen, nicht krystallisirenden Syrup, der beim Eintrocknen in der Wärme, gleich dem Alaun, eine weisse aufgeblähte Masse giebt. In der Weissglühhitze sintert sie zusammen, ohne aber zu schmelzen. Sie hat alsdann eine dunkle Farbe und ist im Wasser unlöslich geworden. In kleinen blauen Krystallen erhält man dieses Salz, wenn man seine Auflösung mit etwas überschüssiger Phosphorsäure versetzt und bei $+ 50^0$ verdunsten lässt. Nach einiger Zeit findet man das neutrale Salz in einer farblosen, aus blosser Phosphorsäure bestehenden Mutterlauge angeschossen, welche man mit Alkohol wegnehmen kann. An der Luft zerfliessen diese Krystalle schnell. Vermischt man eine concentrirte Auflösung von phosphorsaurem Vanadinoxyd mit wasserfreiem Alkohol, so bildet sich ein gelatinöser, graulichblauer Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen fast weiss ist und sich an der Luft nicht verändert. Im Wasser ist er nicht ganz auflöslich; er scheint ein basisches Salz zu sein.

Arseniksaures Vanadinoxyd, $\ddot{V}\ddot{A}s$. Eine Auflösung von diesem Salze, welche Arseniksäure im Ueberschuss enthält, setzt beim Abdunsten eine Rinde ab, welche aus kleinen Krystallkörnern von schön hellblauer Farbe zusammengesetzt ist. Der Ueberschuss der Säure kann leicht mit Wasser

abgewaschen werden. Dieses Salz löst sich selbst im kochenden Wasser, und im Wasser, zu welchem freie Arseniksäure gesetzt worden ist, so langsam auf, dass es scheint, als wäre es darin vollständig unlöslich. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es schnell aufgelöst. Wenn Arseniksäure vollständig mit Vanadinoxydhydrat gesättigt und die Lösung abgedunstet wird, so erhält man theils das erwähnte krystallisirte Salz, theils eine gummiartige Masse, welche weit löslicher ist und ein basisches Salz zu sein scheint. Alkohol fällt das arseniksaure Vanadinoxyd wie das phosphorsaure.

Borsaures Vanadinoxyd, $\dot{V}\ddot{B}^4$. Dieses Salz ist im Wasser unlöslich, und wird gefällt, wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit einer Auflösung von Borax gemischt wird. Der Niederschlag ist graulichweiss, und löst sich mit blauer Farbe in einem Ueberschuss von Borsäure auf, wird aber schnell grün an der Luft. Wenn man durch diese Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so erhält man eine dunkel gelbbraune Flüssigkeit, die vollkommen klar ist. Diese Flüssigkeit ist eine Auflösung von vanadinigem Sulfid in Borsäure. Tropft man etwas Schwefelsäure hinzu, so wird gleich Schwefelvanadin gefällt, und die Flüssigkeit wird farblos. Wird die Lösung der Luft ausgesetzt, so wird die Farbe nach und nach heller und geht in's Grüne über. Durch Abdunsten erhält man eine dunkelgrüne Masse, gemengt mit grünem Vanadinoxyd, Schwefel und Krystallschuppen von Borsäure.

Kohlensaures Vanadinoxyd. Dieses Salz scheint nicht bestehen zu können. Ich habe früher erwähnt, dass der Niederschlag, welchen kohlensaures Alkali hervorbringt, Hydrat ist und nur eine Spur davon enthält.

Kieselsaures Vanadinoxyd wird als ein hellgraues Pulver gefällt, welches an der Luft erst braun und dann grün wird, und nicht vom Wasser gelöst wird, wenn es grün geworden ist.

Molybdänsaures Vanadinoxyd. Durch Doppelzersetzung von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit molybdänsaurem Ammoniak erhält man eine purpurfarbene Lösung, welche der des wolframsauren Molybdänoxyds vollkommen ähnlich ist. Sie wird an der Luft blau, und endlich gelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Da sich hierbei vielleicht vanadinsaures

Molybdänoxyd gebildet haben konnte, so mischte ich ein Molybdänoxydsalz mit einer Auflösung von vanadinsaurem Ammoniak, aber die Flüssigkeit wurde gelb.

Wolframsaures Vanadinoxyd wird aus concentrirten Auflösungen durch Doppelzersetzung als eine braungelbe Masse gefällt. Von dieser löst sich ein grosser Theil durch hinzugefügtes Wasser auf, und endlich löst sich Alles in dem Maasse auf, als das Vanadinoxyd sich zur Säure oxydirt. Die Lösung ist dann gelb.

Chromsaures Vanadinoxyd. Die Chromsäure löst das Oxydhydrat mit braungelber Farbe auf, die Auflösung trocknet zu einem glänzenden dunkelbraunen Firniss ein, der nicht mehr vollkommen vom Wasser aufgelöst wird. Wenn derselbe mit Wasser gekocht wird, so erhält man eine gelbe Auflösung, aus welcher Schwefelwasserstoffgas das Aufgelöste mit blassgrüner Farbe fällt.

Oxalsaures Vanadinoxyd. Wird Oxalsäure mit dem Hydrat des Oxyds gesättigt und abgedunstet, so erhält man eine schöne hellblaue, durchscheinende, gummiartige Masse, die sich sehr schwer im kalten, aber schneller im warmen Wasser löst. Wenn einer Auflösung von diesem Salze etwas Oxalsäure zugesetzt wird, und sie dann freiwillig abdunsten kann, so erhält man ein blaues krystallisirtes Salz, welches vom Wasser leicht aufgelöst wird. Es ist unentschieden, ob das erstere von diesen Salzen basisch und das letztere neutral ist, oder ob das erstere neutral und das letztere sauer ist; die erste Ansicht ist die wahrscheinlichste.

Oxalsaures Kali - Vanadinoxyd ist im Wasser löslich und krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem dunkelblauen Firniss ein. Oxalsäure und saures oxalsaures Kali lösen beide Vanadinsäure auf, und zersetzen sie zu einem Oxydsalze.

Weinsaures Vanadinoxyd hat eine ausgezeichnet schön mittelblaue Farbe; es trocknet nach und nach zu einer blauen, durchscheinenden, gesprungenen Masse ein, welche mit einer bemerkenswerthen Langsamkeit bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sich wieder im Wasser auflöst. Vom kaustischen Ammoniak wird es mit einer ausgezeichnet schönen Purpurfarbe aufgelöst, die einen Stich in's Blaue hat. Die

Farbe der Auflösung verliert sich schnell beim Zutritt der Luft, indem sich dann vanadinsaures Ammoniak bildet.

Weinsaures Kali-Vanadinoxyd stellt eine blaue, extractförmige, zuletzt gesprungene Masse dar, deren Farbe einen Stich in's Violette hat. Man erhält dieses Salz sehr leicht durch Auflösung der Vanadinsäure im sauren weinsauren Kali, wobei ein Theil der Weinsäure zerstört wird. Es wird purpurfarben, wenn man kaustisches Ammoniak hinzufügt, wodurch kein Niederschlag entsteht.

Citronensaures Vanadinoxyd bildet eine blaue Auflösung. Eingetrocknet ist es so dunkelblau, dass es schwarz aussieht. Es zeigt kein Zeichen von Krystallisation. Es löst sich langsam mit dunkelblauer Farbe in kaltem Wasser auf. Vom kaustischen Ammoniak wird es mit dunkler, braungelber Farbe aufgelöst, welche indessen durch die Oxydation des Vanadinoxyds beim Zutritt der Luft schnell gänzlich zerstört wird.

Essigsaures Vanadinoxyd. Verdünnte Essigsäure löst selbst beim Kochen wenig Vanadinoxydhydrat auf; die Lösung ist blassblau, und setzt beim freiwilligen Abdampfen eine kleine Menge eines weissen Pulvers ab, welches durch Eintrocknen der Säure grün wird. Concentrirte Essigsäure löst mehr vom Oxyd auf; die Auflösung ist schön blau, sie wird indessen beim freiwilligen Verdunsten grün, und hinterlässt endlich eine Menge mikroskopischer Krystalle von dunkelgrüner Farbe, welche theils Würfel, theils kurze rechtwinklige Prismen bilden, die äusserst langsam sich im Wasser mit grüner Farbe auflösen. Es entsteht kein Niederschlag, wenn concentrirte Auflösungen von essigsaurem Kali und schwefelsaurem Vanadinoxyd gemengt werden.

Bernsteinsaures Vanadinoxyd. Die Bernsteinsäure löst nur wenig Oxydhydrat auf. Die Flüssigkeit erhält kaum mehr als einen Stich in's Blaue, und hinterlässt nach dem Eintrocknen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ein weisses Pulver, gemengt mit Krystallen der Säure. Die Salze des Vanadinoxyds werden indess nicht von neutralen bernsteinsauren Salzen gefällt; aber die Mengung fängt sehr bald bei der Berührung mit der Luft an, grün zu werden.

Ameisensaures Vanadinoxyd. Künstliche Ameisensäure löst das Hydrat des Oxyds leicht auf. Nach freiwilliger Verdunstung

Verdunstung erhält man eine blaue, undurchscheinende Salzmasse, die leicht in Wasser löslich ist. So lange die Lösung freie Säure im Ueberschuss erhält, bleibt das Salz blau, aber wenn das eingetrocknete, und hierdurch vom Ueberschuss der Säure befreite Salz in Wasser gelöst wird, so wird die Lösung nach 10 bis 12 Stunden dunkelgrün. Das eingetrocknete Salz ist bräunlich violett und nicht wieder vollständig in Wasser löslich.

2. Salze mit Vanadinsäure zur Basis.

Schwefelsaure Vanadinsäure, $\ddot{V}\ddot{S}^3$. Um diese Verbindung im genau gesättigten Zustand zu erhalten, löst man Vanadinsäure mit Hülfe der Wärme in Schwefelsäure auf, welche mit der Hälfte ihres Gewichts mit Wasser verdünnt worden ist, und dunstet den Ueberschuss der Säure über der Spirituslampe bei der niedrigsten Temperatur ab, welche dazu erfordert wird; wenn das Salz nicht mehr raucht, wird die Lampe fortgenommen. Man erhält das Salz als kleine rothbraune Krystallschuppen auf dem Boden des Tiegels. Es zerfliesst sehr schnell an der Luft zu einem rostrothen Syrup, der, ohne getrübt zu werden, mit Wasser und wasserfreiem Alkohol verdünnt werden kann. Beim Aufkochen trübt sich die wässrige Auflösung, und nach Abscheidung des Niederschlags enthält die Auflösung ein saures Salz, welches nach dem Abdampfen einen rothen Syrup hinterlässt, welcher scharf sauer schmeckt. Man erhält ein in Wasser lösliches basisches Salz, wenn das neutrale blaue Oxydsalz in Salpetersäure aufgelöst, und diese Auflösung bis zur Trockne abgedampft wird. Es bleibt dann eine rothe Salzmasse übrig, die an der Luft zerfliesst, beinahe ohne Farbe in Wasser aufgelöst wird, und in welcher die Säure mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Base verbunden ist, als in dem neutralen Salze, $\ddot{V}\ddot{S}^2$.

Schwefelsaure Kali-Vanadinsäure, $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{V}\ddot{S}^3$, erhält man, wenn vanadinsaures Kali mit etwas Schwefelsäure gemengt und die Auflösung der freiwilligen Abdunstung überlassen wird, wobei es erst roth, dann farblos wird und zuletzt gelbe Körner absetzt, die aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehen. Diese Körner sind in Wasser sehr schwer löslich und in Alkohol unlöslich.

Salpetersaure Vanadinsäure. Verdünnte Salpetersäure löst wenig Vanadinsäure mit gelblicher Farbe auf. Wird die Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft abgedampft, so erhält man eine rothe Masse, aus welcher das Wasser noch etwas salpetersaure Vanadinsäure auszieht.

Phosphorsaure Vanadinsäure, $\ddot{V}^2\ddot{P}^3$. Wenn phosphorsaures Vanadinoxyd in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in der Wärme abgedunstet wird, bis dass die Flüssigkeit roth ist und von fortgehender Salpetersäure raucht, und sie dann langsam erkalten lässt, so schiesst daraus phosphorsaure Vanadinsäure als eine citronengelbe Rinde von kleinen, feinen Krystallkörnern an. Die erkaltete saure Mutterlauge ist farblos, giebt aber nach dem Eintrocknen noch etwas Salz. Die Säure kann von dem gelben Salze mit Wasser abgespült werden, von welchem es sehr langsam mit citronengelber Farbe abgelöst wird. Das Salz enthält Krystallisationswasser, nach dessen Verlust es strohgelb wird. Wenn die Vanadinsäure unmittelbar in Phosphorsäure aufgelöst wird, so erhält man eine rothe Auflösung, die nach dem Abdunsten eine rothe, zerfliessende Masse giebt.

Phosphorsaure Natron-Vanadinsäure. Man erhält dieses Doppelsalz, wenn phosphorsaures und vanadinsaures Natron gemengt, und ihre Auflösung, mit Salpetersäure versetzt, bei gelinder Wärme abgedunstet werden. Die Auflösung wird dabei farblos, und setzt beim Abdunsten ein citronengelbes Salz in grossen Körnern und Warzen ab, welche aus feinen zusammengewachsenen Krystallnadeln bestehen. Es löst sich langsam in Wasser auf, und kann von der Mutterlauge abgewaschen werden.

Phosphorsaure Kieselsäure mit phosphorsaurer Vanadinsäure. Dieses in seiner Art ungewöhnliche Salz bildet sich bei den Operationen zur Bereitung der Vanadinsäure aus der gebrannten Schlacke, und lenkt die Aufmerksamkeit auf sich, weil es glänzende, feine Krystallschuppen bildet, welche, wenn die Flüssigkeit umgerührt wird, gerade so wie saures margarinsaures Natron in einer Auflösung von Seife schimmern. Nachdem ich durch die Analyse die Zusammensetzung derselben kennen gelernt hatte, glückte es mir auch, sie auf die Weise zu bereiten, dass ich phosphorsaures, vanadinsaures und kieselsaures Natron mit einander mengte und in

Salpetersäure auflöste, und sodann das Ganze so weit abdampfte, dass eine citronengelbe, grützförmige Masse übrig blieb, welche mit Wasser angerührt wurde, wobei sich schon die glänzenden Schuppen zeigten, die abfiltrirt, zwei- bis dreimal mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und dann zwischen Löschpapier gepresst wurden. Sie sind im Wasser ziemlich löslich; die Lösung ist gelb, und giebt beim freiwilligen Verdampfen wiederum das Salz in Krystallschuppen. Es wird schon durch geringe reducirende Ursachen leicht grün; es enthält Krystallisationswasser, nach dessen Verlust es strohgelb ist. In der Rothglühhitze ist es unschmelzbar. Es besteht aus 30,0 Theilen Phosphorsäure, 39,0 Theilen Vanadinsäure, 19,5 Theilen Kieselsäure und 11,5 Theilen Wasser, was der Formel $\ddot{Si}^2\ddot{\dot{P}} + \ddot{V}^2\ddot{\dot{P}} + 6\dot{H}$ entspricht. Um es zu zersetzen, behandelt man es mit kohlensaurem Ammoniak, welches die Kieselsäure ungelöst lässt. Die Vanadinsäure verbindet sich begierig mit der Kieselsäure, und es scheint, dass auch andere Säuren mit der Vanadinsäure und Kieselsäure analoge Verbindungen bilden; denn die kieselhaltige Vanadinsäure löst sich in Schwefelsäure und in Chlorwasserstoffsäure auf, ohne dass die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Um sie abzuscheiden, bleibt kein anderes Mittel, als die Vanadinsäure abwechselnd mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zu behandeln. Die Alkalien lösen die kieselhaltige Vanadinsäure auf, und beim Verdunsten gesteht öfters die Auflösung zu einer Gallerte. Die von der Vanadinsäure durch ein kohlensaures Alkali abgeschiedene Kieselsäure befindet sich in demselben Zustand von Löslichkeit, wie die durch Wasser aus Fluorkiesel abgeschiedene. Sie enthält aber noch Vanadinsäure, die nur vermittelst eines alkalischen Sulfhydrats zu trennen ist.

Arseniksaure Vanadinsäure, $\ddot{V}^2\ddot{\dot{A}}s^3$. Durch Behandlung mit Salpetersäure giebt das arseniksaure Vanadinoxyd ein citronengelbes Salz, welches sich ganz so wie das phosphorsaure verhält.

Oxalsäure, *Weinsäure* und *Citronensäure* zersetzen die Vanadinsäure, wenn sie im Ueberschuss vorhanden sind; es bildet sich im ersten Augenblick eine gelbe Auflösung, die in kurzer Zeit durch Grün in Blau übergeht. Sind übrigens

diese Säuren nicht in Ueberschuss vorhanden, so können ihre Verbindungen mit Vanadinsäure beständig erhalten werden. Hat man das oxalsaure Vanadinoxyd durch Salpetersäure oxydirt, diese in der Wärme abgedunstet, und behandelt die Masse mit Wasser, so löst dieses einen grossen Theil mit gelbrother Farbe auf, und hinterlässt dann nach dem Verdunsten die oxalsaure Vanadinsäure als ein röthlichgelbes Extract. *Essigsäure*, selbst nicht die concentrirteste, löst keine Spur von Vanadinsäure auf. *Ameisensäure* löst ein wenig auf, färbt sich aber nicht. Nach dem Verdunsten bleibt das Salz als ein kaum gelblicher, durchsichtiger Ueberzug zurück.

XXXVIII. Salze von Chrom.

Das Chrom scheint drei Reihen von Salzen zu bilden, entsprechend seinen drei Oxydationsstufen. Was die *Chromoxydsalze* betrifft, so deutete ich schon beim Chromoxyd, Bd. III. p. 83, auf die Wahrscheinlichkeit hin, dass es zwei isomerische Modificationen davon gebe, von denen die eine grüne, die andere violette oder blaue Verbindungen eingehe, und wovon der sogenannte Chromalaun der Prototyp ist. Die violetten gehen durch Kochen oder auch bei noch niedrigerer Temperatur in die grünen über. Die violetten scheinen hauptsächlich gebildet zu werden, wenn Chromsäure auf nassem Wege in Berührung mit einer anderen Säure von Alkohol reducirt wird, mit der Vorsicht, dass diess langsam und ohne innere Erwärmung des Gemisches vor sich gehe. Die Chromoxydsalze haben einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack; von Alkalien werden sie mit grünlichgrauer, von Kaliumeisencyanür mit grüner, und von Galläpfelinfusion mit brauner Farbe gefällt. Sie sind übrigens viel weniger untersucht, als sie verdienen. Die Salze des *braunen Chromoxyds* sind roth und sonst fast nicht bekannt.

A. Haloïdsalze von Chrom.

Chlorchrom. 1. *Chlorid*, $\dot{C}r\dot{C}l^3$. Es kann auf verschiedenen Wegen gebildet werden. Man erhält es, wenn Schwefelchrom in einem Strom von trocknem Chlorgas gelinde erhitzt, oder ein völlig trocknes Gemenge von Chromoxyd und

Kohlenpulver in einem Strom von Chlorgas geglüht wird. Es bildet sich allmählig ein sehr fein krystallinisches Sublimat von einer sehr schönen pfirsichblüthrothen Farbe. In dünnen Lagen ist es mit derselben Farbe durchsichtig, in dickeren undurchsichtig. Es lässt sich talkartig auf die Haut ausstreichen. Vom Wasser wird es äusserst langsam aufgelöst, die Auflösung ist smaragdgrün, vollkommen wie die, welche durch Auflösung des Oxydhydrats in Chlorwasserstoffsäure erhalten wird. Dampft man die auf diese letztere Weise erhaltene Auflösung von Chromchlorid ab, so bleibt eine grüne Masse zurück, welche sich bei 100° nicht verändert und kein Wasser abgiebt; erst bei einer Temperatur von 200° bis 300° fängt sie an, sich aufzublähen, und verwandelt sich, unter Verlust von Wasser, in eine glänzende, pfirsichblüthrothe, schwammige Masse. Dieses Chromchlorid giebt durch Calcination an der Luft ein ausgezeichnet schönes grünes Oxyd, und durch Erwärmen in Schwefelwasserstoffgas krystallinisches, glänzendschwarzes Schwefelchrom. Dass es durch Glühen in Ammoniakgas zu metallischem Chrom reducirt wird, wurde bereits bei diesem erwähnt. — Ein blaues Chromchlorid erhält man, nach Berlin, auf nassem Wege, wenn chromsaures Bleioxyd ohne Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol zersetzt wird. Im Kochen wird es grün.

2. *Chromsuperchlorür.* Es entsteht durch Auflösen des braunen Chromoxyds in Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung ist roth und kann unverändert aufbewahrt werden; aber sowohl bei dem Kochen, als dem freiwilligen Verdunsten verwandelt sie sich, unter Entwickelung von Chlor, in grünes Chlorid.

3. *Chromsuperchlorid mit Chromsäure*, $\dot{Cr}\,\dot{C}l^3 + 2\ddot{C}r$. Diese Verbindung, die eine Zeit lang für das reine Chromsuperchlorid gehalten wurde, ist eine flüchtige rothe Flüssigkeit, welche den oben angeführten Verbindungen von Chlorkalium und anderen Chlorüren mit Chromsäure analog zusammengesetzt ist, und deren wahre Zusammensetzung zuerst von H. Rose entdeckt wurde. Um sie darzustellen, verfährt man folgendermaassen: Man schmilzt 10 Theile verknistertes Kochsalz mit 16,9 Theilen neutralem chromsauren Kali in einem gewöhnlichen Tiegel zusammen, giesst die Masse aus und zerschlägt sie in grössere Stücke, die man in eine ge-

räumige Tubulat-Retorte füllt. Nachdem man eine Vorlage angelegt und diese mit nassem Papier umgeben hat, giesst man 30 Theile concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure auf die Masse. Augenblicklich findet eine so heftige Einwirkung statt, dass in wenigen Minuten die Superchlorid-Verbindung gebildet und überdestillirt ist, ohne Anwendung äusserer Wärme. Was nachher noch mit Hülfe von untergelegtem Feuer übergeht, beträgt nur wenig, und wird leicht von einer, zuletzt mit übergehenden, Chromsäure und Schwefelsäure haltenden Verbindung verunreinigt.

Das so gebildete Produkt ist eine dünne, blutrothe Flüssigkeit, die bei auffallendem Lichte schwarz aussieht. Sie raucht stark an der Luft, ist sehr flüchtig, und ihr Gas hat die Farbe der salpetrigen Säure. Leitet man es durch eine schwach glühende Röhre, so wird es, nach den Versuchen von Wöhler, vollständig zerlegt in Chromoxyd, welches sich in der Röhre krystallisirt absetzt *), und in ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas. Im Wasser sinkt das chromsaure Superchlorid unter, bleibt einige Augenblicke unvermischt unter demselben liegen, worauf es sich aber bald, unter starker Erhitzung, auflöst, indem es zu kochen anfängt und dicke Blasen von Chlorwasserstoffsäuregas aufsteigen, die vom Wasser mit Geräusch verschluckt werden, während sich das Wasser von Chromsäure gelb färbt. Wird die erhaltene Auflösung abgedampft, so entweichen saure, röthlichgelbe Dämpfe, und es bleibt zuletzt eine durchaus nicht krystallinische, braunschwarze, glänzende Masse zurück, die sich unter Chlorentwickelung im

*) Die Beschaffenheit des auf diesem Wege gebildeten Chromoxyds ist sehr merkwürdig. Es ist nicht grün, sondern schwarz und vollkommen metallglänzend. Es setzt sich in zusammenhängenden, im Bruche krystallinischen Massen ab, deren innere Seite mit den schärfsten Krystallen bedeckt ist. Ihre Form, wiewohl sie stets Zwillinge sind, kommt mit der des analog zusammengesetzten Eisenglanzes und Corunds überein. Beim Zerreiben giebt es ein grünes Pulver. Seine Härte ist ausserordentlich und scheint der des Corunds nicht nachzustehen. Sein spec. Gewicht fällt mit dem des Eisenglanzes fast ganz zusammen; es ist = 5,21. Die schönsten Krystalle von diesem Chromoxyd erhält man, wenn man das chromsaure Superchlorid in einer kleinen, langhalsigen Retorte im schwachen Sieden erhält, und während dessen ihren Hals bis zum schwachen Glühen erhitzt. W.

Wasser auflöst; sie ist noch nicht näher untersucht. — Mit Alkohol entzündet sich das chromsaure Superchlorid; er verbrennt dabei mit einer weissen, leuchtenden Flamme, so wie überhaupt der Dampf des Superchlorids alle Flammen, selbst die des Wasserstoffgases, in einem hohen Grade leuchtend macht. Mit Phosphor detonirt es, und sowohl Schwefel als Quecksilber wirken mit Heftigkeit darauf ein. Nach Dumas löst es Chlorgas auf und bildet damit eine fast feste, braune Masse, die sich mit Wasser mit einer Art Explosion zersetzt. Auch Jod löst es auf. Nach Persoz nimmt es $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Ammoniak auf und verwandelt sich damit in eine braune Masse.

Chrombromid, $CrBr^3$, ist grün und im Wasser löslich. Nach H. Rose's Versuchen kann keine, der entsprechenden Chlorverbindung analoge Verbindung von Superbromid mit Chromsäure hervorgebracht werden.

Jodchrom ist nicht bekannt.

Fluorchrom. 1. *Fluorid*, CrF^3, bildet sich bei dem Auflösen von Chromoxyd in Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Abdampfen erhält man eine grüne, krystallinische Salzmasse, die sich wieder ohne Rückstand im Wasser auflöst.

Kalium-, *Natrium-* und *Ammonium-Chromfluorid* sind grüne, pulverförmige, sehr schwer auflösliche Doppelsalze.

2. *Chromsuperfluorür* entsteht durch Auflösung des wohlausgewaschenen braunen Chromoxyds in Fluorwasserstoffsäure. Die Auflösung ist roth und trocknet zu einem blass rosenrothen Salze ein, das wieder unverändert vom Wasser aufgelöst und von Ammoniak mit brauner Farbe gefällt wird.

3. *Chromsuperfluorid*, CrF^3, erhält man, wenn ein wasserfreies chromsaures Salz mit Flussspath und Schwefelsäure (am besten rauchender) vermischt und dieses Gemisch bei sehr gelinder Wärme in einem Gefässe von Blei oder Platin destillirt wird. Ich habe schon bei der Darstellung der Chromsäure, Bd. III. pag. 85, die zu beobachtenden Verhältnisse und Vorsichtsmassregeln genannt, von welchen letzteren die wichtigste die Vermeidung aller Feuchtigkeit ist. Das Chromsuperfluorid wurde 1824 von Unverdorben entdeckt. Man erhält es als Gas, das aber schwer aufzusammeln ist, weil es so leicht die Gefässe angreift. Leitet man es durch stark

abgekühlte Röhren von Blei oder Platin, so condensirt es sich zu einem blutrothen rauchenden Liquidum, welches bei wenig erhöhter Temperatur wieder gasförmig wird. In Berührung mit der Luft bildet das gasförmige Superfluorid einen dicken Rauch, der an den Rändern gelb und in der Mitte roth ist, und der von Chromsäure herrührt, welche die Feuchtigkeit der Luft niederschlägt. Dieses Gas kann nur in Platingefässen rein aufgefangen werden, z. B. in einem mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber umgestülpten Platintiegel, wodurch man aber der Möglichkeit beraubt ist, seine Charaktere zu studiren, weil man seine Wirkungen auf die Reagentien nicht beobachten kann. Fängt man es in Glasgefässen über Quecksilber auf, so wird das Glas roth und nur durchscheinend, und das Gas verwandelt sich in Fluorkieselgas, während sich dafür auf der Oberfläche des Glases Chromsäure absetzt. Hierbei setzt sich kein Wasser ab, zum Beweise, dass es nicht zur Mischung dieses Gases gehört. Wenn Glasflaschen oder Glasglocken inwendig mit Harz überzogen werden, so dass sie dadurch einen durchsichtigen Ueberzug erhalten, und das Gas dann darin über Quecksilber aufgesammelt wird, so sieht man, dass das Gas roth ist, gerade wie das Gas von salpetriger Säure. Es dauert aber nicht lange, so fängt das Harz an, einen Theil des Gases aufzunehmen, wodurch jenes roth und undurchsichtig wird. Es können übrigens mehrere Stunden darauf gehen, ehe die Wirkung des Gases bis auf das Glas durchdringt. Das Quecksilber absorbirt eine geringe Menge vom Gase, wird schmuzig und pulverig auf der Oberfläche; jedoch ist diese Wirkung viel geringer, wenn das Quecksilber frei von Feuchtigkeit ist. Lässt man Ammoniakgas in das Gas von Chromsuperfluorid, so wird es mit einer kleinen Explosion zersetzt. Leitet man, umgekehrt, das Fluorid in das Ammoniakgas, so bewirkt die erste Blase eine Explosion, die zweite eine kaum merkliche und die folgende keine mehr, und aus dem Grunde, weil die erste Explosion den grössten Theil des Gases in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegte. Bei der Explosion beschlägt sich der harzige Ueberzug mit einer grauen Masse, deren Natur nicht mit Bestimmtheit ausgemittelt werden konnte. Es ist demnach noch unausgemittelt, ob sich das Chromsuperfluorid, wie Fluorbor oder Fluorkiesel, mit Ammoniakgas zu einem Salze

verbinden können. Unverdorben giebt indessen an, dass er ein solches erhalten habe. — Ich habe schon bei der Chromsäure der Zersetzung dieses Gases mit Wasser Erwähnung gethan. Füllt man Flaschen von Blei oder beharzte Glasflaschen damit an, und lässt sie offen an der Luft stehen, so erfüllt sich die Mündung der Flasche, indem das Gas mit der Luft in Berührung kommt, mit einer sehr schönen Vegetation von Chromsäurekrystallen, während das Gas in der Flasche allmählig gegen Luft vertauscht wird, deren Feuchtigkeit auch keinen Theil des Fluoridgases unzersetzt lässt. — Bei Versuchen mit diesem Gase ist es schwer, das Einathmen des sich bildenden Dampfes völlig zu vermeiden. Es ist zwar in so kleinen Mengen nicht schädlich, man muss aber doch immer damit vorsichtig sein, weil sich gewöhnlich einige Stunden nachher ein hartnäckiger Husten mit Brennen in der Luftröhre einstellt.

Zufolge einiger von H. Rose mitgetheilter Versuche soll diese Verbindung mehr Fluor enthalten, als der Zusammensetzung der Chromsäure proportional ist. Er hält es für nicht unwahrscheinlich, dass darin 1 Atom Chrom mit 5 Doppelat. Fluor verbunden wäre. Hierbei scheint er aber nicht bedacht zu haben, dass, in Folge der Anwendung von wasserhaltiger Schwefelsäure bei der Bereitung des Superfluorids, diesem stets eine, jenem Wassergehalt entsprechende Quantität Fluorwasserstoffsäure mitfolgen muss, und dass eine Verbindung von CrF^5, wenn sie vom Wasser zersetzt wird und Chromsäure giebt, entweder Sauerstoffgas entwickeln oder Fluor frei werden lassen muss, was doch nicht stattfindet. Der gefundene Ueberschuss an Fluor muss also von beigemischter Fluorwasserstoffsäure herrühren.

Cyanchrom in isolirter Gestalt ist unbekannt. Mehrere Doppelcyanüre, in deren Zusammensetzung Chromcyanid eingeht, sind beobachtet, keines derselben aber näher untersucht worden. Nach Berlin giebt Cyankalium mit schwefelsaurem Chromoxyd einen blassblauen Niederschlag.

B. Sauerstoffsalze von Chrom.

Schwefelsaures Chromoxyd, $\ddot{C}r\ddot{S}^3$. Es ist ein im Wasser lösliches Salz. Nach dem Trocknen und gelinden Glühen ist es nicht mehr im Wasser löslich.

Schwefelsaures Kali-Chromoxyd, $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{C}r\ddot{S}^3 + 24\dot{H}$. Die Darstellung dieses Salzes unmittelbar aus seinen Bestandtheilen will nicht immer glücken, weil es nur von der einen isomerischen Modification des Chromoxyds erhalten wird. Fischer hat zu seiner Bereitung folgende sichere Methode angegeben: Man vermischt eine concentrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure und mischt concentrirten Alkohol hinzu; hierdurch wird die Chromsäure unter Wärmeentwickelung zu Chromoxyd reducirt, das Gemisch geräth durch den gebildeten Aether in's Sieden und setzt nachher beim Erkalten das obige Doppelsalz ab. Aus der übrigen grünen Mutterlauge wird wenig mehr erhalten, obgleich sie reich an Chromoxyd ist, aber in seiner grünen Modification. Wendet man, statt eines concentrirten Gemisches, ein so verdünntes an, dass die Zersetzung auf Kosten des Alkohols langsam und ohne bedeutende Erhitzung vor sich geht, so wird die ganze Masse in das Doppelsalz verwandelt. Nach Berlin's Versuchen erhält man es auch, wenn chromsaures Bleioxyd kalt mit einem kalten Gemisch von Chlorwasserstoffsäure, Alkohol und Wasser zersetzt, und die so erhaltene Lösung mit schwefelsaurem Kali versetzt wird. In beiden Fällen muss man sie freiwillig, oder bei einer Temperatur von höchstens $+ 40^{\circ}$, verdunsten lassen.

Das Doppelsalz krystallisirt in schönen, dunkelpurpurfarbnen Octaëdern, die mit rubinrother Farbe durchsichtig sind. Seine Auflösung im Wasser ist schmuzigblau, mit einem Stich in's Rothe. Erhitzt man sie zwischen $+ 60^{\circ}$ und 80°, so wird ihre Farbe grün, das Doppelsalz ist dann zerstört, und dunstet man sie nun ab, so krystallisirt das schwefelsaure Kali für sich, und das schwefelsaure Chromoxyd trocknet zu einer grünen, gummiähnlichen Masse ein. Diese durch Erwärmung bewirkte, merkwürdige Veränderung in der Zusammensetzung des Salzes ist zuerst von Fischer beobachtet worden. Sie besteht offenbar in dem Uebergang der einen isomerischen Modification des Chromoxyds in die andere. — Dieses Doppelsalz schmilzt in seinem Krystallwasser zu einer Masse von dunkelgrüner Farbe, die in Lilla übergeht, nachdem es von allem Wasser befreit und schwach geglüht worden ist. Nach dem Glühen scheint es im Wasser unlöslich zu sein; nach Fischer löst es sich dann selbst nicht mehr

in Säuren, und wenn siedende Schwefelsäure ein wenig davon auflöst, so setzt sich ein Theil davon beim Erkalten, der andere beim Verdünnen mit Wasser ab.

Man kann dieses Salz *Chromalaun* nennen, denn es hat ganz die Zusammensetzung des Alauns; vertauscht man darin das Chrom mit Aluminium, so hat man gewöhnlichen krystallisirten Alaun. Wir haben also nicht weniger als vier isomorphe Oxyde, die mit Schwefelsäure und Kali alaunähnliche Salze bilden, nämlich Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd. Diese Alaunarten können natürlicherweise in allen Proportionen zusammen, und mit Beibehaltung des Parallelismus der Flächen über einander krystallisiren, wenn man ihre Auflösungen vermischt, oder Krystalle des einen in die Auflösung des andern legt.

Aus der blaurothen Lösung des Chromalauns schlagen kaustisches und kohlensaures Ammoniak ein *basisches schwefelsaures Salz* in der blauen Modification nieder, welches in feuchtem Zustand grauroth, und in trocknem blassblau ist. Von Säuren wird es langsam, aber vollständig gelöst, die Lösungen sind blauroth und geben mit schwefelsaurem Kali wieder Alaun.

Unterschwefelsaures Chromoxyd, $\dot{C}r\ddot{S}^3$, ist, nach Berlin, im Wasser löslich, und schiesst in kleinen, blaurothen, im Wasser wieder löslichen Octaëdern an.

Schwefligsaures Chromoxyd, $\dot{C}r\ddot{S}^3$. Die im Wasser aufgelöste schweflige Säure löst das Chromoxydhydrat leicht auf. Wird die Auflösung gekocht, so geht die überschüssige Säure weg, und das Salz schlägt sich in Gestalt eines grünen Pulvers nieder. Berthier empfiehlt dieses Verhalten als anwendbar zur Trennung des Chromoxyds vom Eisenoxydul, welches letztere dabei aufgelöst bleibe. Nach Berlin fällt schwefligsaures Kali eine Lösung von Chromchlorid.

Salpetersaures Chromoxyd, $\dot{C}r\ddot{N}^3$. Es ist grün und wird vom Wasser leicht aufgelöst; geglüht wird es zersetzt, und der Rückstand ist grünes Oxyd. Die Salpetersäure kann, auch durch wiederholtes Kochen, das Chromoxyd nicht zu Säure oxydiren. Enthält das Gemenge ein Alkali, besonders Ammoniak, so entwickelt sich, wenn sie concentrirt wird, Stickoxydgas, und die Auflösung ist roth. Alkalien schlagen

rothbraunes Chromoxyd nieder. Man erhält auch dieses rothe Salz, wenn man salpetersaures Chromoxyd nur so gelinde erhitzt, dass das Salz nicht völlig zersetzt wird.

Phosphorsaures Chromoxyd, $\dot{\ddot{C}}r^2\ddot{P}^3$, ist smaragdgrün und in überschüssiger Säure leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten trocknet das saure Salz zu einer grünen, nicht krystallinischen, im Wasser wieder löslichen Masse ein.

Phosphorigsaures Chromoxyd, $\dot{\ddot{C}}r^2\ddot{P}^3$, entsteht durch doppelte Zersetzung, besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit. Es ist ein voluminöses, grünes Pulver, welches beim Erhitzen Wasserstoffgas entwickelt.

Jodsaures Chromoxyd. Aus der blauen Modification des Chromchlorids (so wie es entsteht, wenn Salzsäure und Alkohol kalt auf chromsaures Bleioxyd wirken) schlägt, nach Berlin, jodsaures Natron ein dunkelblauliches Pulver nieder, welches nach dem Trocknen blassblau ist.

Borsaures Chromoxyd, auf gleiche Weise durch Fällung mit Borax erhalten, ist, nach Berlin, ein blauer, in überschüssigem Borax löslicher Niederschlag.

Kohlensaures Chromoxyd. Das neutrale Salz ist nicht bekannt. Der grünlich-graue Niederschlag, der durch Fällung eines Chromoxydsalzes mit einem kohlensauren Alkali entsteht, ist eine Verbindung von basischem kohlensauren Chromoxyd mit Chromoxydhydrat. Seine Zusammensetzung kann durch $\dot{\ddot{C}}r^2\ddot{C} + \dot{\ddot{C}}r^2\ddot{H}$ ausgedrückt werden. Nach Berlin wird er im Kochen von zweifach-kohlensaurem Kali aufgelöst, und setzt nach hinreichender Verdunstung ein *kohlensaures Kali-Chromoxyd* in blassgrünen Glimmerschuppen ab. Auch von einfach kohlensaurem Kali wird es im Kochen aufgelöst, und scheidet sich aus dieser Auflösung beim Verdunsten in Pulverform ab.

Oxalsaures Chromoxyd, $\dot{\ddot{C}}r\ddot{C}^3$. Es ist ein sehr lösliches Salz, dessen Auflösung in Masse amethystroth ist. In seiner blauen Modification giebt es, nach Berlin, beim freiwilligen Verdunsten eine nicht krystallisirte klare Masse, die im Durchsehen pfirsichblüthfarben erscheint. Mit überschüssiger Oxalsäure giebt es kein krystallisirbares Salz; die Säure krystallisirt für sich. Die Auflösung dieses Salzes wird nicht von Alkali gefällt.

Oxalsaures Kali-Chromoxyd. Man erhält es, wenn zweifach-oxalsaures Kali mit dem Oxydhydrat gesättigt, oder zweifach-chromsaures Kali mit einer Lösung von Oxalsäure gekocht wird, wobei sich die Chromsäure, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, zu Oxyd reducirt. Beim freiwilligen Verdunsten schiesst das Salz in grossen dunkelblauen Prismen an, welche, nach Brewster, die Eigenschaft haben, für eine Portion rothen Lichts von dem mittelsten Theile des Roths im prismatischen Farbenbild ganz undurchsichtig zu sein, obgleich es das Roth von den beiden Seiten dieser Stelle leicht hindurchlässt.

Oxalsaures Kalk-Chromoxyd ist, nach E. Dingler, ein in Wasser lösliches Salz, daher oxalsaures Chromoxyd nicht von Kalksalzen oder Kalkwasser gefällt wird.

Oxalsaures Blei-Chromoxyd schlägt sich, nach Berlin, als ein schmuzigblaues, in Wasser unlösliches Pulver nieder, wenn eines der vorhergehenden Salze mit essigsaurem Bleioxyd vermischt wird.

Weinsaures Chromoxyd bildet eine grüne, durch Alkali leicht fällbare Lösung, die beim Verdunsten eine veilchenblaue Salzkruste hinterlässt.

Weinsaures Kali-Chromoxyd wird nicht durch Kochen des Hydrats mit dem sauren Kalisalz erhalten; aber beim Digeriren von chromsaurem Kali mit Weinsäure bildet es sich leicht. Die Lösung ist grün und giebt nach dem Verdunsten eine, in Wasser wieder lösliche grüne Salzkruste.

Weinsaures Blei-Chromoxyd fällt schmuzigblau nieder, wenn eines der vorhergehenden Salze mit einem Bleisalze vermischt wird.

Essigsaures Chromoxyd ist ein grünes, undeutlich krystallinisches, auflösliches Salz.

Bernsteinsaures Chromoxyd. In einer Auflösung von blauem Chromchlorid bildet bernsteinsaures Natron einen blaulichen, in überschüssigem Fällungsmittel löslichen Niederschlag; durch Alkohol wird es daraus gefällt.

Ameisensaures Chromoxyd giebt beim freiwilligen Verdunsten eine grünliche Salzkruste.

Arseniksaures Chromoxyd ist ein grüner Niederschlag.

Alle diese letzteren Angaben sind von Berlin.

Tellursaures Chromoxyd ist ein flockiger, graugrüner, im Durchsehen röthlicher Niederschlag, löslich in einem Ueberschuss des Chromsalzes, nach dessen Zersetzung er erst beständig wird.

Tellurigsaures Chromoxyd ist ein blass grüngrauer voluminöser Niederschlag.

Molybdänsaures Chromoxyd. Grüner Niederschlag, löslich in molybdänsaurem Ammoniak.

Wolframsaures Chromoxyd gleicht dem vorigen.

C. Schwefelsalze von Chrom.

Das dem Oxyd proportionale Chromsulfuret bildet mit den Sulfiden Schwefelsalze. Es ist eine nur schwache Schwefelbase.

Chrom-Sulfocarbonat, $\dddot{C}r\ddot{C}^3$, bildet einen graugrünen Niederschlag, so vollkommen dem Oxydhydrat ähnlich, dass er dem Ansehen nach nicht davon zu unterscheiden ist. Aber bei der Destillation giebt er Schwefelkohlenstoff und hinterlässt braunes Schwefelchrom, welches in offenem Feuer mit Lebhaftigkeit zu Oxyd verbrennt.

Chrom-Sulfarseniat, $\dddot{C}r^2\ddot{A}s^3$, ist, sowohl neutral als basisch, schmuziggelb, und nach dem Trocknen unrein brandgelb.

Chrom-Sulfarsenit, $\dddot{C}r^2\dddot{A}s^3$, ist ein schmuzig graugelber Niederschlag, der, getrocknet, gelb, in's Grüne ziehend ist. Er schmilzt und giebt Sulfid. Die geschmolzene Masse ist dunkelgrau, glänzend, und giebt ein schwarzgraues, etwas in's Grüne fallendes Pulver. Bei einer noch höheren Temperatur giebt sie noch mehr Sulfid ab, mit Hinterlassung einer pulverigen grauen, dem Schwefelchrom ähnlichen Masse, die unter dem Pistill Politur annimmt, sich fein anfühlt und über die Haut ausstreichen lässt. Sie ist jedoch noch ein Schwefelsalz. In offener Luft erhitzt, entzündet sie sich und verbrennt, unter Entwickelung von arseniger und schwefliger Säure, zu Chromoxyd.

Chrom-Sulfomolybdat, $\dddot{C}r\dddot{M}o^3$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen einen Stich in's Grüne bekommt.

Chrom-Hypersulfomolybdat, $\overset{'''}{\text{Cr}}\overset{''''}{\text{Mo}}^3$, ist ein dunkelrother Niederschlag.

Chrom-Sulfowolframiat, $\overset{'''}{\text{Cr}}\overset{'''}{\text{W}}^3$, ist mit grünlichbrauner Farbe in Wasser löslich; aus der concentrirten Auflösung setzt sich ein Theil des Salzes, als grünbrauner, flockiger Niederschlag ab.

XXXIX. Salze von Tellur.

Die tellurige Säure besitzt, wie mehrere andere elektronegative Metalloxyde, die Eigenschaft, sich als Basis mit verschiedenen elektro-negativen Körpern zu verbinden, und von den Wasserstoffsäuren der Salzbilder bei einer gewissen Concentration zu Haloïdsalzen, die ihrem Oxydationsgrad entsprechen, reducirt zu werden; das Tellur verbindet sich aber auch, wie der Schwefel und das Selen, mit den Salzbildern in Verhältnissen, die keinem seiner bekannten Oxydationsgrade entsprechen. Die Haloïd- und Sauerstoffsalze des Tellurs schmecken im Allgemeinen unangenehm metallisch, fast wie Antimonsalze, und werden, jedoch mit einigen Ausnahmen, vom Wasser zersetzt, wobei die tellurige Säure als ein basisches Salz niederfällt, aus dem die andere Säure durch neue Quantitäten Wasser gänzlich ausgezogen werden kann. Eine der Hauptreactionen dieser Salze besteht überdiess darin, dass sie, in Salzsäure gelöst, auf Zusatz eines schwefligsauren Alkali's metallisches Tellur fallen lassen, so wie auch, dass sie bei Vermischung mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali, selbst Ammoniak, anfänglich einen Niederschlag geben, der sich bei vermehrtem Zusatz von Alkali wieder auflöst, jedoch bei kohlensaurem Alkali erst unter Anwendung von Wärme, wenn die Menge der gefällten tellurigen Säure etwas beträchtlich gegen die des Alkali's ist. Hierdurch unterscheiden sie sich hinreichend von den Salzen des Antimon- und Wismuthoxyds, die sonst wegen ihrer Fällbarkeit durch Wasser Aehnlichkeit mit ihnen haben, doch aber auch nicht von schwefliger Säure reducirt werden. Uebrigens ist das Glühen mit Alkali und Kohle, welches auch bei kleinen Quantitäten in verschlossenen Glasröhren vorgenommen werden kann, so wie die rothe Lösung,

welche die Masse mit Wasser giebt, eine leicht anzustellende und ganz unverkennbare Reactionsprobe.

A. Haloïdsalze von Tellur.

Das Tellur zeigt in seinem Verhalten zu Salzbildern die Eigenschaft, dass es nicht nur mit seinen eigenen Haloïdsalzen, sondern auch mit den Haloïdverbindungen verschiedener anderer Metalle sich leicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lässt. Es tritt dadurch auf eine besonders merkwürdige Weise aus dem gewöhnlichen Verhalten der Metalle, wie es denn auch darin von ihnen abweicht, dass es mit Schwefel und Selen in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden kann. Die Haloïdsalze des Tellurs werden vom Wasser zersetzt. Mit einer gewissen Menge davon lassen sie sich unzersetzt verbinden, sobald aber mehr hinzukommt, werden Wasserstoffsäure und tellurige Säure gebildet. Mit den Haloïdsalzen anderer Radicale bildet das Tellur Doppelsalze, welche sich krystallisirt erhalten lassen, und zwar von Wasser zersetzt werden, davon aber einen grösseren Zusatz erfordern, als das einfache Haloïdsalz des Tellurs.

Chlortellur. Das Tellur giebt keine der Tellursäure entsprechende Chlorverbindung. Man kann die Tellursäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflösen, und erhält sie unverändert wieder, wenn man die Chlorwasserstoffsäure freiwillig abdunsten lässt. Tellursaures Kali oder Natron, in Salzsäure gelöst und dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, giebt Kalium- oder Natriumchlorid und Tellursäure, durcheinander krystallisirt.

1. *Tellurchlorid*, $Te\text{Cl}^2$. Es kann auf trocknem und auf nassem Wege dargestellt werden. Leitet man Chlorgas über gepulvertes Tellur, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur der Luft keine Einwirkung zwischen ihnen; erhitzt man aber das Tellur gelinde, so geschieht die Verbindung mit solcher Lebhaftigkeit, dass man, wenn zugleich hinreichend Chlor vorhanden ist, sogar Feuer ausbrechen sehen kann. Wenn die Temperatur während der Absorption des Chlors hoch genug ist, so schmilzt das überschüssige Tellur mit der neu gebildeten Chlorverbindung zusammen, und diese bildet nun

nun eine schwarze, dickfliessende Flüssigkeit, welche fortfährt, Chlor zu absorbiren, bis sie endlich anfängt, durchsichtig dunkelroth und endlich dunkelgelb zu werden. Nachdem sie durchsichtig geworden, muss noch eine Zeit lang Chlorgas im Ueberschuss hinübergeleitet werden, wenn sie vollkommen damit gesättigt sein soll. Beim Erkalten hellt sich die Farbe zu reinem Citronengelb auf, und im Moment, da die Verbindung erstarrt, krystallisirt sie durch und durch, und wird schneeweiss. Ist sie in fester Gestalt gelblich, so enthält sie noch Chlorür aufgelöst.

Ihre Eigenschaften sind folgende: Sie ist weiss, durch und durch krystallisirt, schmilzt leicht, wird dann gelb, und endlich kurz zuvor, ehe sie in's Kochen kommt, dunkelroth. Sie kocht erst bei sehr hoher Temperatur und unter Aufspritzen, daher sie schwer zu destilliren ist. Ihr Gas ist dunkelgelb, und verdichtet sich in kalter und trockner Luft zu einem weissen, nicht krystallinischen Mehl. In offner Luft zerfliesst das Tellurchlorid, schneller als das Chlorcalcium, zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, welche allmählig milchig wird, und endlich, unter Verdunstung von Salzsäure, zu einem weissen, erdartigen basischen Salze eintrocknet. Von Wasser wird das Chlorid zersetzt. In kochendem Wasser löst es sich unzersetzt. Bei langsamer Erkaltung setzt dann die Lösung tellurige Säure in Krystallen ab, welche oft ziemlich gross werden und mit kleineren Krystallen eines basischen Salzes gemengt sind. Von Salzsäure wird das Chlorid unzersetzt gelöst, und diese Lösung kann, wenn die Menge der Salzsäure hinreichend war, ohne Fällung mit Wasser verdünnt werden.

Auf nassem Wege erhält man das Chlorid durch Auflösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure. Die Farbe dieser Lösung ist gesättigt gelb, selbst wenn die angewandten Bestandtheile derselben vollkommen farblos waren. Diese Farbe ist dem Chlorid in flüssiger Gestalt eigenthümlich und beruht nicht auf fremden Einmengungen. Sie verschwindet ganz, wenn das Chlorid vom Wasser zersetzt wird. Dunstet man das auf nassem Wege erhaltene Chlorid auf dem Wasserbade ab, bis der Ueberschuss der angewandten Salzsäure verflogen ist, so bleibt ein blassgelber, durchsichtiger Rückstand, welcher sich bei dieser Temperatur

nicht mehr verändert, und nach dem Erkalten hart und klar bleibt. Ich habe ihn nicht analysirt, halte ihn aber für eine basische Verbindung, weil er sehr langsam zerfliesst, dabei sogleich milchweiss wird, und nicht wie das Chlorid eine klare Flüssigkeit liefert.

Es ist übrigens schwer, ein basisches Tellurchlorid von bestimmtem Verbindungsgrad hervorzubringen, denn das Wasser scheidet leicht alles zurückgehaltene Chlorid von der neugebildeten tellurigen Säure ab. Schon die Krystalle, welche sich aus einer Auflösung des Chlorids in kochendem Wasser absetzen, werden bei Erhitzung zersetzt, unter starker Verknisterung der tellurigen Säure und unter boraxähnlichem Aufschwellen des eigentlichen basischen Salzes. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse ist weit leichter schmelzbar, als tellurige Säure, und wird nach dem Erkalten durchsichtig. Auch nach langem Glühen enthält sie Chlor. Wenn kein Chlorid mehr übergeht, kommt ein krystallinisches Sublimat. Dieses Sublimat ist ein basisches Salz, welches dem Wasser, mit welchem es digerirt worden, die Eigenschaft ertheilt, bei Vermischung mit salpetersaurem Silberoxyd, Chlorsilber fallen zu lassen. Man erhält indess davon ganz wenig. Bei der Analyse gab es 1 Atom Chlorsilber und 4 At. Telluroxyd, welches die Zusammensetzung $Te\dot{C}l + 3\dot{T}e$ anzeigt. Das basische Salz, welches zurückbleibt, wenn das Tellurchlorid an der Luft zerfliesst und allmählig wieder eintrocknet, ist $Te\dot{C}l + 6\dot{T}e$.

Kalium - Tellurchlorid. Löst man Chlorkalium in einer sauren Auflösung der tellurigen Säure in Salzsäure und lässt diese Lösung freiwillig abdunsten, so schiesst erst etwas Chlorkalium farblos an, alsdann, wenn die Masse Syrupconsistenz erreicht hat, schiessen darin schöne citronengelbe Krystalle des Doppelsalzes an, welche durch Auspressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit werden können. Sie werden sowohl vom Wasser als vom wasserfreien Alkohol zerlegt, bleiben in trockner Winterluft unverändert, zerfliessen aber in der Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit.

Ammonium - Tellurchlorid erhält man durch Zusatz von Salmiak zur Lösung des Chlorids. Es schiesst leichter

als das vorhergehende an, in schön citronengelben Octaëdern, die sehr oft hemitropisch und zuweilen zu regelmässig sechsseitigen Blättern abgestumpft sind. Der Ueberschuss des Salmiaks schiesst zwischen diesen Krystallen in farblosen Würfeln an. Es wird vom Wasser und wasserfreien Alkohol zerlegt. In einer geringen Menge Wassers löst das Salz sich unzersetzt, aber die Lösung ist dann farblos. Die Farbe kommt erst beim Anschiessen wieder zum Vorschein.

2. *Tellurchlorür*, Te$\dot{C}$l. Es ist zuerst von H. Rose dargestellt worden. Man erhält es, wenn man das Chlorid mit gleichem Gewichte gepülverten Tellurmetalls vermischt und das Chlorür sodann davon abdestillirt. Beim ersten Erscheinen in der Luft des Apparats ist das Gas purpurfarben; bei fortgesetzter Destillation aber, wenn die Luft entfernt ist, zieht es sich sehr in's Gelbe. Das überdestillirte Chlorür zeigt wenig oder gar keine Zeichen von Krystallisation; es ist schwarz, leicht schmelzbar, flüchtiger als das Chlorid, erdig im Bruch, giebt ein gelbgrünes Pulver, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und umgiebt sich dabei mit einem klaren Tropfen, welcher von mehr Wasser sogleich milchig wird. Von zugesetztem Wasser wird es durch Bildung von telluriger Säure milchweiss, und von zugesetzter Salzsäure wird es metallisch, dadurch, dass die tellurige Säure, welche das abgeschiedene Metallpulver zuvor bedeckte, nun aufgelöst wird. Rose hat gezeigt, dass die eine Hälfte seines Tellurgehalts reducirt und die andere in tellurige Säure verwandelt wird.

Das Chlorür lässt sich in allen Verhältnissen mit dem Chlorid zusammenschmelzen; von einem geringen Chlorürgehalt wird dieses beim Schmelzen dunkelroth und nach dem Erkalten gelblich; von einem grösseren wird es beim Schmelzen undurchsichtig und nach dem Erkalten schwarz. Die geringste Quantität eines organischen Stoffes, welche zu dem wasserfreien Chlorid kommt, färbt diess gelb, und, wenn man es dann stärker erhitzt, sieht man das violette Gas des Chlorürs sich bilden, und einen schwarzen Anflug die kälteren Theile des Apparats bekleiden.

Andererseits lässt sich das Chlorür in allen Verhältnissen mit Tellur zusammenschmelzen. Wenn das Metall nachher im Destillationsgefäss einer stärkeren Hitze ausgesetzt wird, so geht wohl zuerst Chlorür über, aber die niederen Chlor-

verbindungen, welche das Metall bildet, sind so wenig flüchtig, dass der Rückstand von metallischem Tellur, welcher mehre Minuten lang in einer das Glas erweichenden Hitze erhalten worden, noch Chlor enthält, und eine noch grössere Menge davon enthalten die dabei sublimirten metallischen Tropfen. Das Metall behält dabei sein glänzendes metallisches Aussehen, und man würde darnach kein Chlor darin vermuthen; allein es ist dann leichter zu pülvern, schmeckt nach einigen Augenblicken sauer auf der Zunge, und röthet feuchtes Lackmuspapier, auf welches man es gelegt hat. Die beste Weise, die letzte Spur von Chlor fortzuschaffen, besteht entweder darin, dass man es in Wasserstoffgas schmilzt, oder darin, dass man das gepülverte Metall erst mit etwas Salzsäure und dann mit Wasser auskocht. Auch mit Chlorsilber schmilzt das Tellur zusammen, und bildet eine metallisch glänzende harte, weisse, im Bruche krystallinische Masse, welche man betrachten kann als eine Verbindung von Tellursubchlorür und Tellursilber, zusammengeschmolzen mit überschüssigem Tellur.

Ammonium-Tellurchlorür erhält man, wenn ein tellurigsaures Salz mit Salmiak vermischt und sublimirt wird. Erst gehen Ammoniak und Wasser fort, und dann erhält man ein schwarzes Sublimat, welches dieses Salz ist. Diess ist im Bruche gelblich, krystallinisch-strahlig, und giebt ein grüngelbes Pulver. Uebergossen mit sehr wenig Wasser wird es zuerst weiss, aber die abgesetzte tellurige Säure löst sich wieder auf, und man erhält, besonders wenn das Gemenge etwas erwärmt wird, eine wasserklare Flüssigkeit, welche metallisches Tellur niederfallen lässt, das das krystallinisch Strahlige in der Textur des Salzes beibehält. Viel Wasser scheidet tellurige Säure ab, von welcher das Metallpulver mit etwas Salzsäure abgewaschen werden kann. Die Salmiaklösung setzt bei freiwilligem Verdunsten Salmiakkrystalle ab, gemengt mit dem zuvor genannten gelben octaëdrischen Doppelsalze.

Bromtellur. 1. *Bromid*, $TeBr^2$. Brom und Tellur verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur der Luft unter Wärmeentwicklung. Die Verbindung wird am leichtesten erhalten, wenn man in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, welche in Schnee oder eiskaltes Wasser gestellt ist, Brom

hineinschüttet, darauf gepülvertes Tellur hinzusetzt, und dann und wann etwas umrührt. Der Ueberschuss von Brom, welcher noch mit dem Bromid verbunden bleibt, kann im Wasserbade abdestillirt werden, wobei das Bromid mit brandgelber Farbe zurückbleibt. Es schmilzt leicht zu einer dunkelrothen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine krystallinische Masse wird. Beim Sublimiren bildet es ein dunkelgelbes Gas, welches sich theils zu einem gelben Mehl, theils zu blassgelben Krystallnadeln verdichtet. An der Luft zieht es sehr langsam Feuchtigkeit an. Von sehr wenig Wasser wird es unverändert gelöst, von mehr aber zersetzt in Bromwasserstoffsäure und in ein basisches Salz, welches, je nach dem Ueberschuss an Basis, entweder weiss oder gelblich ist, und von einer grösseren Menge Wasser ebenfalls zersetzt wird. Die Lösung des Bromids im Wasser, über Schwefelsäure abgedunstet, schiesst, nachdem sie Syrupconsistenz erlangt hat, in schön dunkel rubinrothen rhombischen Tafeln an, welche, wenn sie nach Eintrocknung der Lösung sich noch halten, ihr Krystallwasser verlieren, und gelblich, erdartig werden. Das wasserhaltige krystallisirte Bromid zerfliesst an der Luft mit einer ganz ungewöhnlichen Schnelligkeit.

Das Verhalten des Bromids zum Wasser ist insofern interessant, als die Flüssigkeit durch ihre Farbe anzeigt, wann sie unzersetztes Bromid und wann sie tellurige Säure und Bromwasserstoffsäure enthält; im ersten Falle ist die Lösung gelb, im zweiten farblos. Concentrirt sich die letztere Lösung wieder durch Abdunsten, so sieht man sie an den Rändern allmählig wieder gelb werden, und endlich bleibt eine Lage von zerflossenem Bromid zurück. Dunstet man sie auf dem Wasserbade ab, so geht Bromwasserstoffsäure mit den letzten Portionen Wasser fort, und auf dem Glase bleibt ein brandgelber, firnissartiger Ueberzug zurück, welcher an der Luft nicht zerfliesst, und auch in der kleinsten Menge von zugesetztem Wasser milchweiss wird. Es ist folglich ein basisches Bromid, analog dem auf entsprechende Weise gebildeten basischen Chlorid.

Das aus einer Lösung in siedendheissem Wasser beim Erkalten abgesetzte basische Bromid hält seinen Bromgehalt noch hartnäckiger zurück, als das Chlorid seinen Chlorgehalt.

Es ist körnig, schwillt beim Schmelzen nicht auf, wie das basische Chlorid, und giebt bei der Destillation viel Bromid. Nachdem es einige Minuten lang geglüht worden, hält es noch Brom zurück, und wird beim Erkalten gelb und krystallinisch; erst nachdem es sehr lange in glühendem Fluss erhalten worden ist, wird es nach dem Erkalten milchweiss, wie reine tellurige Säure.

Doppelsalze von Bromid. Diese sind von schön zinnoberrother Farbe und lassen sich mit grosser Leichtigkeit bilden. Das *Kalium-Tellurbromid* erhält man am leichtesten, wenn man die Auflösung des Bromids mit etwas Chlorkalium versetzt. Es schiesst bei freiwilligem Verdunsten in grossen schönen Krystallen an, die rhombische Tafeln bilden, und gewöhnlich hemitropisch sind, mit einem der scharfen Winkel einspringend. Auch erhält man kurze rhombische Prismen, deren Basis gleiche Winkel wie die Tafeln zu haben scheint. Die Krystalle halten sich an der Luft, werden aber sowohl von viel Wasser, als von Alkohol zerlegt. Endlich bleibt eine Mutterlauge von Tellurchlorid und Tellurbromid zurück, viel blässer von Farbe, als die von Bromid allein.

2. *Tellurbromür*, Te-Br. Das Bromid kann in allen Verhältnissen mit gepülvertem Tellur zusammengeschmolzen werden, und dabei gilt Alles, was ich beim Chlorid angeführt habe. Destillirt man eine solche Verbindung, so bekommt man eine bestimmte Verbindungsstufe, welche ein violettes Gas und sodann ein schwarzes Sublimat giebt; letzteres kann man in feinen schwarzen Krystallnadeln erhalten. Das Bromür ist leicht schmelzbar, schwarz, nicht krystallinisch im Bruch, ohne besonderen Glanz und zersetzbar von Wasser. Die Beschreibung des Chlorürs kann ebensowohl eine Beschreibung des Bromürs sein.

Jodtellur. Das Verhalten des Tellurs zu Jod ist besonders merkwürdig. Es lässt sich nämlich in allen Verhältnissen mit demselben verbinden. Schmilzt man Jod in einer Glasröhre, lässt ein Stückchen Tellur hineinfallen, schüttelt es einige Augenblicke um, und giesst das Jod ab, so ist diess durch und durch tellurhaltig. Es giebt mit Wasser langsam eine äusserst dunkelbraune Lösung, die indess wenig aufgelöst enthält, mit schwefligsaurem Ammoniak farblos wird und auf Zusatz von Salzsäure metallisches Tellur fallen lässt. Ander-

seits lässt sich eine geringe Menge Jod mit jeder beliebigen Menge Tellur zusammenschmelzen. In demselben Maasse, als diese Körper die Eigenschaft haben, sich in allen Verhältnissen zu verbinden, ist es auch schwer, eine bestimmte Verbindung von ihnen hervorzubringen. Auf trocknem Wege lässt sich nur das Jodür darstellen. Man reibt Jod und Tellur zusammen, und erhitzt das Gemenge ganz gelinde in einer von zwei Kugeln, welche ganz nahe an einander aus einer Glasröhre ausgeblasen sind. Das Jod destillirt ab und schiesst in der andern Kugel an, während der übrige Theil der Kugel, welcher das Gemenge enthält, inwendig mit einem schwarzen Sublimat überzogen wird, welches das Jodür ist. Die Hitze muss sehr gelinde sein, wenn nicht das Jodür anfangen soll, sich zu zersetzen, Jod zu verlieren, und eine mit Tellur übersättigte, metallische, jodhaltige Masse zurücklassen soll.

1. Das *Tellurjodür*, Te J, ist schwarz mit einigem Metallglanz auf seiner Oberfläche, schmelzbar, flüchtig, in leichten krystallinischen Daunen zu erhalten, im geschmolzenen Zustande nicht krystallinisch im Bruch, wird vom Wasser gar nicht angegriffen, weder von kaltem, noch von siedendem, zersetzt sich aber mit Hinterlassung von metallischem Tellur, wenn es mit Ammoniak oder Salzsäure destillirt wird. Von einer starken und schnellen Hitze wird es zersetzt und giebt Jod, mit Hinterlassung einer tellurreicheren Jodverbindung.

2. *Tellurjodid*, $Te J^2$. Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung nur unvollkommen, wenn Jod- und Tellurpulver zusammen digerirt werden. Nach längerer Einwirkung bildet sich eine dunkelbraune Auflösung, welche bei Abdunstung im Wasserbade bald weniger gefärbt wird und einen sehr geringen schwarzen Rückstand hinterlässt, welcher sich äusserst langsam mit brauner Farbe im Wasser löst. In der Abdampfglocke sieht man während des Abdunstens die Luft sich durch Jod färben, und diese Auflösung ist eigentlich nichts Anderes gewesen, als eine Lösung von Jod im Wasser, begünstigt durch eine geringe Spur des Jodids, welches sich bildete und die Auflösung oder Bildung von mehr verhinderte.

Am besten erhält man das Jodid, wenn man tellurige Säure, die zuvor zu feinem Pulver zerrieben worden ist, in einer bedeckten Flasche mit Jodwasserstoffsäure übergiesst und digerirt. Dadurch bildet sich Jodid, von welchem eine

kleine Menge sich in der Säure auflöst, welche sich bald tief dunkelbraun färbt; die Masse bäckt zusammen, wird dunkelgrau und stellt endlich Jodid dar. Der hauptsächlichste Theil bleibt auf diese Weise ungelöst, und bildet feine, fast schwarze, abschmuzende Körner. Die abgegossene braune Lösung kann über Schwefelsäure im luftleeren Raum, worin zugleich zur Aufnahme des Jods und der Jodwasserstoffsäure eine Portion ungelöschten Kalks hineingebracht worden ist, abgedunstet werden, wobei dann das Jodid zurückbleibt, ein wenig bedeutende, unregelmässige, eisengraue, metallischglänzende prismatische Krystallisation bildend. Das Jodid wird bei der Sublimation zersetzt. Es schmilzt und geräth in's Kochen, wobei erst reines und dann immer mehr und mehr tellurhaltiges Jod entweicht, bis endlich jodhaltiges Tellurmetall zurückbleibt. Für sich allein ist es wenig löslich, vielleicht gar ganz unlöslich im Wasser; seine Löslichkeit darin wird bedingt durch Bildung von einem basischen Salze und von Jodwasserstoffsäure, welche das Jodid auflöst. Es lässt sich mit kaltem Wasser waschen, ohne dass es sichtbar aufgelöst und das Wasser gefärbt wird; wenn man aber das Waschwasser bis zu einem geringen Rückstand verdunstet, wird es zuletzt braun. Legt man das gewaschene Jodid feucht auf Löschpapier, so wird auch dieses rund herum braun, während die eingesogene Flüssigkeit forttrocknet. Uebergiesst man das Jodid mit kochendem Wasser und digerirt es eine Weile damit im Wasserbade, so erhält man eine dunkelbraune Auflösung, und ein braungraues basisches Salz, von gleicher Form, wie das angewandte Jodidkorn, bleibt ungelöst, und verändert seine Farbe nicht in Weiss, wenn es mehrmals mit frischem Wasser gekocht wird. Die dunkelbraune Jodidlösung trübt sich nicht bei Verdünnung mit Wasser; beim Abdunsten in der Wärme giebt sie Jod und Jodwasserstoffsäure aus, ohne anders getrübt zu werden, als durch Absetzung von Jod auf ihrer Oberfläche; endlich bleibt Jodid als eine graue, metallisch glänzende, mehr oder weniger deutlich angeschossene Masse zurück. Es ist im Alkohol löslich, aber selbst in wasserfreiem mit theilweiser Zersetzung.

Basisches Tellurjodid wird auf die eben angeführte Weise erhalten, wenn man das feingeriebene Jodid mit siedendem Wasser übergiesst und digerirt. 100 Th. Tellurjodid hinter-

hinterliessen auf diese Weise 36,5 Th. eines blassgraubraunen Pulvers, welches sehr schwer war. Zwei Drittel des im Jodid enthaltenen Jods waren in Jodwasserstoffsäure verwandelt worden, um ungefähr $\frac{1}{15}$ des Jodids unzersetzt zu lösen. Das erhaltene basische Salz scheint nicht weiter vom Wasser zersetzt zu werden. Im Destillationsgefässe erhitzt, schmilzt es äusserst träge, giebt eine Spur von Feuchtigkeit ab, lässt dann Jod mit sehr wenig Tellur entweichen, und endlich, bei Weissglühhitze, metallisches Tellur in Tropfen sublimiren, zum Beweise, dass das Jodid auch in dieser Verbindung durch eine höhere Temperatur zersetzt wird.

Wenn Jodwasserstoffsäure mit so viel Tellurjodid, als sie auflösen kann, gesättigt und dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure und gelöschtem Kalk abgedunstet wird, so erhält man gegen das Ende lange, anscheinend rechtwinklige, vierseitige, schön metallglänzende Prismen, diese scheinen eine Verbindung von *Jodwasserstoffsäure* und *Tellurjodid* zu sein. Legt man sie in eine Glasröhre, verschliesst diese und hält sie eine Zeit lang in der Hand, so schmelzen sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten gesteht. Werden dagegen die Krystalle in einem offenen Glase bis 50° oder 60° C. erhitzt und eine Weile in dieser Temperatur gelassen, so schmelzen sie nicht, aber geben einen braunen Rauch von an der Luft zersetzter Jodwasserstoffsäure, und hinterlassen ein glanzloses poröses Skelett von der Form der Krystalle, bestehend aus Tellurjodid. Wasser zersetzt dieselben, scheidet Jodid ab, und giebt eine braune Lösung von Jodid in Jodwasserstoffsäure.

Doppeljodide. Das Jodid verbindet sich mit anderen Jodverbindungen. Man erhält sie am besten, wenn man die concentrirte Auflösung des Jodids in Jodwasserstoffsäure genau mit Alkali sättigt, oder mit der Lösung derjenigen Jodverbindung vermischt, welche mit ihr das Doppelsalz geben soll. Dagegen ist es sehr schwer, bereits abgesetztes Jodid in der Lösung eines Alkalijodids aufzulösen. Wenn diese Lösung einer freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so schiesst das Doppelsalz in eisengrauen, metallisch glänzenden Krystallen an, deren Flächen ungemein spiegelnd sind. Sie lösen sich leicht in Wasser mit brauner Farbe, und ertragen, bis zur anfangenden Trübung der Lösung, einen bedeutend grösseren Zu-

satz von Wasser als die entsprechenden Chlor- und Bromdoppelsalze. Der Niederschlag ist immer nur gering.

Kalium-Tellurjodid schiesst theils in Prismen, theils in rhomboëdrischen Blättern an, welche, wie es scheint, mit dem entsprechenden Bromdoppelsalze von gleicher Form sind.

Natrium-Tellurjodid ist ein in Wasser und Alkohol sehr lösliches Salz, welches durch Abdunsten in der Wärme nur schwer zum Anschiessen zu bringen ist. Es wird dabei nicht metallisch glänzend, sondern braun, hält chemisch gebundenes Wasser und zerfliesst an feuchter Luft.

Ammonium-Tellurjodid schiesst in Krystallen an, welche dieselben Arten von Formen zeigen wie das entsprechende Chloriddoppelsalz. Das überschüssige Ammoniumjodid schiesst auch hierbei zwischen dem Doppelsalz in Würfeln oder rechtwinkligen Blättern an. Es löst sich in wasserfreiem Alkohol.

Jodwasserstoffsäure und *Tellursäure*, mit einander vermischt, geben eine braune klare Lösung, auch wenn mehr Tellursäure hinzukommt, als die Jodwasserstoffsäure zerlegen kann. Da bei dieser Gelegenheit kein Jod gefällt wird, so geht daraus hervor, dass eine Verbindung von 1 At. Tellur mit 3 Doppelatomen Jod in Wasser löslich ist; aber diese Verbindung lässt sich nicht in fester Gestalt erhalten, denn bei freiwilliger Verdunstung setzt die Flüssigkeit gewöhnliches Tellurjodid ab, während die Tellursäure ringsum an dem Rande farblos krystallisirt. Das eine Doppelatom Jod geht also beim Abdunsten mit dem Wasser fort. Auch wenn man die beiden Säuren in so concentrirten Lösungen mit einander vermischt, dass einige Augenblicke nach ihrer Vermischung ein fester schwarzer Körper abgesetzt wird, besteht dieser doch aus dem gewöhnlichen Jodid, und giebt bei Behandlung mit siedendem Wasser die dunkel gefärbte gewöhnliche basische Jodidverbindung.

Fluortellur. Von diesem hat man nur das *Fluorid*, TeF^2, hervorbringen können. Man erhält es durch Auflösung der tellurigen Säure in Fluorwasserstoffsäure. Wenn diese Lösung auf dem Wasserbade so weit abgedunstet wird, dass ein klarer farbloser Syrup übrig bleibt, so schiesst dieser beim Erkalten in milchweissen Wärzchen an, die ein basisches Salz zu sein scheinen. Werden diese Krystalle nachher weiter erhitzt, so geben sie, während sie schmelzen, Wasser

und etwas freie Fluorwasserstoffsäure von sich. Darauf kommt Tellurfluorid. Dieses fing ich in meinem Versuch auf die Weise auf, dass ich in die Mündung des Platintiegels, welcher die Fluorverbindung enthielt, einen grösseren Platintiegel setzte, so dass er diese Mündung ganz verschloss, und in diesen Tiegel Wasser goss, welches während des Versuchs durch Eis abgekühlt wurde. Wenn der Boden des unteren Tiegels zu glühen anfing, wurde der Versuch abgebrochen. Das Sublimirte war vollkommen durchsichtig, weich oder halbflüssig in der Wärme, und in der Kälte eine starre Masse, welche so schnell zerfloss, dass sie schon vom Tiegel abfloss, ehe etwas damit vorgenommen werden konnte. Durch Zusatz von mehr Wasser ward tellurige Säure gefällt.

Basisches Tellurfluorid scheint in mehreren Verhältnissen bestehen zu können; denn ausser dem milchweissen körnigen Anschuss, aus welchem das Fluorid sublimirt worden war, fand sich, dass der geglühte Rückstand, welcher beim Versuch geschmolzen und beim Erkalten zu einer krystallinisch körnigen Masse angeschossen war, noch Tellurfluorid enthielt und Fluorwasserstoffsäure gab, sowohl an das Wasser, mit dem es gekocht wurde, als bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure.

Das Tellurfluorid verbindet sich mit alkalischen Fluoriden zu *Doppelsalzen.* Das *Natrium-Tellurfluorid* bildet ein unregelmässig angeschossenes Salz, welches von kaltem Wasser zersetzt wird, in einer sehr geringen Menge siedendheissen Wassers aber gelöst werden kann.

Tellurfluorür kann man in Glasgefässen nicht darstellen, weil das Fluorid, wenigstens das auf nassem Wege erhaltene, eher das Glas zersetzt, als dass es sich mit mehr Tellur verbindet. Ich habe nicht versucht, es in einem Platintiegel hervorzubringen, um denselben nicht mit Tellurmetall zu verderben.

B. Sauerstoffsalze von Tellur.

Die Tellursäure besitzt durchaus keine Eigenschaften einer Basis; dagegen giebt es Salze, worin die tellurige Säure entschiedene Basis ist. Wir können diese Salze, so lange keine niedrigere Oxydationsstufe vom Tellur bekannt ist, *Telluroxydsalze* nennen, um so mehr, da diese Benennung schon

vorher in dieser Bedeutung gebraucht worden ist. Die Telluroxydsalze mit Mineralsäuren werden vom Wasser gefällt, und die Säure kann aus den Niederschlägen mit warmen Wasser ausgewaschen werden. Die mit Pflanzensäuren sind jedoch ohne Zersetzung in Wasser löslich. Ihre hauptsächlichste Reaction besteht darin, dass sie nach Vermischung mit Salzsäure, auf Zusatz von einem schwefligsauren Salze, metallisches Tellur geben.

Schwefelsaures Telluroxyd, $\ddot{T}e\ddot{S}^2$. Wird gepulvertes Tellur mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dass die Masse einen dünnen Brei bildet, und erhitzt man sie nun gelinde, so wird die Masse schön purpurroth. Diese Erscheinung, welche Magnus entdeckte, scheint von einer Auflösung des metallischen Tellurs herzurühren; die Farbe ist dieselbe wie bei Lösungen alkalischer Tellurmetalle, d. h. nicht oxydirter Tellurverbindungen, wodurch also die Meinung, die purpurrothe Farbe rühre von einem Oxydulsalz her, um so mehr ohne Grund erscheint, als ein solcher Oxydationsgrad gar nicht beim Tellur vorhanden zu sein scheint. Die Purpurfarbe der Lösung hält sich so lange, als noch eine Portion Flüssigkeit übrig ist, während der noch ungelöste Theil des Metalls sich auf Kosten der Säure oxydirt und schweflige Säure entwickelt. Erst dann ist die Säure zersetzt, das Ganze in eine weisse Masse verwandelt und alle Spur von Purpurfarbe verschwunden. Setzt man das weisse rückständige Salz einer sehr gelinden Hitze aus, eben hinreichend, die überschüssige Säure zu vertreiben, so bleibt eine weisse, erdartige Masse, ohne Zeichen von Krystallisation, zurück. Auf der Zunge bringt sie die Empfindung von Trockenheit hervor, schmeckt aber nach einer Weile metallisch. In einer Retorte erhitzt, schmilzt sie, geräth in's Kochen, giebt wasserfreie Schwefelsäure, und hinterlässt eine leicht schmelzbare gelbe Masse, welche nach dem Erkalten durchsichtig und farblos wie Glas ist. Diess ist noch ein basisches Salz, welches seine Durchsichtigkeit der Anwesenheit von Schwefelsäure verdankt. In offnem Tiegel umgeschmolzen, geht letztere fort, und dann wird das Oxyd beim Erstarren krystallinisch und undurchsichtig. Das schwefelsaure Telluroxyd ist löslich in warmer Salpetersäure oder Salzsäure, und die gesättigte Lösung schiesst beim Erkalten in Körnern an. Von

Wasser wird es zersetzt, die Schwefelsäure mit einem höchst unbedeutenden Tellurgehalt ausgezogen, und die tellurige Säure zurückgelassen. Bei einem Versuche, 1 At. gepulvertes Tellur mit 1 At. wasserhaltiger Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure zu behandeln, wurde das Tellur vollkommen aufgelöst, aber nach einer Weile setzte sich eine bedeutende Portion telluriger Säure in der von der Salpetersäure gewöhnlich hervorgebrachten Modification ab; und endlich, als die abgegossene Flüssigkeit zur Verjagung der Salpetersäure abgedunstet und die Schwefelsäure darauf vorsichtig abgeraucht wurde, blieb das schwefelsaure Salz in perlmutterglänzenden Schuppen zurück.

Salpetersaures Telluroxyd, $\ddot{T}e\ddot{N}^2$, existirt nur in Auflösung. Die Salpetersäure versetzt die tellurige Säure kurz darauf in die [a]Modification, und die Verbindung mit ihr wird vollkommen aufgehoben.

Oxalsaures Telluroxyd, $\ddot{T}e\dot{C}^2$. Pflanzensäuren lösen die [a]tellurige Säure nicht merkbar auf, wohl aber leicht die [b]Säure. Das oxalsaure Salz schiesst in Körnern an, zusammengesetzt aus concentrischen Radien. Es löst sich leicht wieder in Wasser.

Essigsaures Telluroxyd scheint nicht existiren zu können. Concentrirte wie verdünnte Essigsäure lässt die [b]tellurige Säure ganz ungelöst; sie dunstet vollständig davon ab, und aus der trocknen Masse entwickelt Schwefelsäure keine Spur vom Geruch der Essigsäure.

Weinsaures Telluroxyd, $\ddot{T}e\overline{T}^2$, ist ein in Wasser leicht auflösliches Salz, welches bei freiwilliger Abdunstung zu einer farblosen, durchsichtigen, strahlig krystallisirten Masse eintrocknet. Die Auflösung derselben in Wasser wird nicht gefällt: von Alkali, von Boraxlösung, von molybdänsaurem Ammoniak, von tellursaurem Natron und von Galläpfelaufguss.

Weinsaures Kali-Telluroxyd. Cremor Tartari löst bei Digestion auch die [a]tellurige Säure. Die Verbindung setzt dann, auch wenn man die [b]Säure angewandt hat, viel Weinstein ab, und trocknet endlich zwischen den Krystallen zu einer klaren firnissartigen Masse ein. Das Salz wird vom kalten Wasser zersetzt, wird dabei weiss und lässt tellurige Säure ungelöst. Erwärmt man das Gemenge, so löst sich

die tellurige Säure wieder auf und bleibt aufgelöst bis zum Erkalten der Flüssigkeit. Behandelt man das wiederum eingetrocknete Salz mit Wasser, so wird sie abermals abgeschieden. In der Vermuthung, die Tellursäure, welche in vielen ihrer Eigenschaften der Borsäure ähnelt, werde sich auch mit dem sauren weinsauren Kali verbinden, wurde von beiden 1 Atomgewicht zusammen in Wasser aufgelöst; allein bei Digestionswärme reducirte sich eine Portion Tellur zu Metall, die Flüssigkeit ward gelb, und enthielt nun ein Gemenge von Weinstein und weinsaurem Kali-Telluroxyd aufgelöst.

Citronensaures Telluroxyd, $\ddot{T}e\bar{C}^2$, erhält man durch Sättigung der Citronensäure mit [b]telluriger Säure und freiwilliger Verdunstung der Lösung, wobei das Salz in regelmässigen und grossen, farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen anschiesst, die sich leicht wieder in Wasser lösen.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.